



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

ESTUDIO DE TRIHALOMETANOS EN RELACIÓN AL CONTENIDO Y ESTRUCTURA DE
CARBONO ORGÁNICO EN AGUA DE PORO EN SUELOS DE INUNDACIÓN EN EL VALLE DEL
MEZQUITAL

TESIS

Para optar por el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS
(Química Acuática)

Presenta

Q. Alma Lizeth Aguilar Santos

Tutora principal: Dra. Claudia Alejandra Ponce de León Hill (Facultad de Ciencias, UNAM)

Comité tutor:

Dra. Christina D. Siebe Grabach (Instituto de Geología, UNAM)

Dra. Elsa Noreña Barroso (Facultad de Química, UNAM)

Dra. Blanca Lucia Prado Pano (Instituto de Geología, UNAM)

Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez (Facultad de Química, UNAM)

Ciudad de México, noviembre 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**ESTUDIO DE TRIHALOMETANOS EN RELACIÓN AL
CONTENIDO Y ESTRUCTURA DE CARBONO ORGÁNICO EN
AGUA DE PORO EN SUELOS DE INUNDACIÓN EN EL VALLE
DEL MEZQUITAL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
(Química Acuática)

PRESENTA:
Q. ALMA LIZETH AGUILAR SANTOS

TUTOR(A) O TUTORES PRINCIPALES:
DRA. CLAUDIA ALEJANDRA PONCE DE LEÓN HILL (FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM)

COMITÉ TUTOR:
DRA. CHRISTINA D. SIEBE GRABACH (INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM)
DRA. ELSA NOREÑA BARROSO (FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM)
DRA. BLANCA LUCIA PRADO PANO (INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM)
DRA. ARACELI PATRICIA PEÑA ÁLVAREZ (FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM)

MÉXICO, CD. MX., NOVIEMBRE, 2022

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

Al macroproyecto PAPIIT AV 100218 “Interacciones entre contaminantes, resistencia a antibióticos y patógenos en sistemas agrícolas que usan agua residual de distinta calidad para riego” de donde se obtuvieron los recursos para la presente investigación.

A la Unidad de Análisis Ambiental de la Facultad de Ciencias de la UNAM, por el uso de instalaciones, equipo y material para el desarrollo de la parte experimental. A la Estación de Lisímetros del Instituto de Geología de la UNAM por la facilitación de las muestras. Y a todas las personas que colaboraron con la toma de muestras.

A la Dra. Claudia Alejandra Ponce de León Hill, por el apoyo, orientación y enseñanzas durante el desarrollo de mi maestría.

A los miembros de mi comité tutor y jurado: Dra. Christina D. Siebe Grabach, Dra. Elsa Noreña Barroso, Dra. Blanca Lucía Prado Pano y Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez, mujeres de Ciencia que aportaron valiosas observaciones y consejos a esta investigación.

Al M. en C. Manuel Hernández Quiroz por su tiempo y orientación en el trabajo experimental.

Agradecimientos personales

A Dios por permitir la realización de esta investigación en medio de pandemia, por la salud, sabiduría y la firme convicción de cumplir mis sueños.

A mi papá José Aguilar, mi mamá Alma Santos, mi hermana Karla Aguilar, por apoyar siempre mis decisiones, aunque estas impliquen estar lejos y extrañarnos. Por su compañía, amor a la distancia y hacerme sentir bien con solo escucharlos.

A mi amigo, mi compañero, mi ayuda, mi novio Diego. Por acompañarme en este camino y compartir conmigo sueños, experiencias, aventuras, la vida. Por hacer más fácil esta experiencia. A su familia, que también es la mía, por el apoyo, los ánimos y compartir cada paso en esta camino.

A mis primas (Natalia y Yoli) y mi tía Evelyn que me hicieron sentir cerca de casa con nuestras conversaciones. A mis abuelos mamá Inés, mamá Irma y papá Michel por el cariño y estar siempre pendientes de mí.

A mis familiares y amigos que siempre me apoyaron y hacían especiales cada reencuentro.

A todos ustedes ¡GRACIAS! por darme fuerzas para seguir adelante y acompañarme con amor.

“Lo más difícil es la decisión de actuar, el resto es meramente tenacidad. Los miedos son tigres de papel. Puedes hacer cualquier cosa que decidas hacer. Puedes actuar para cambiar y controlar tu vida; el proceso es tu propia recompensa.”

Amelia Earhart

Contenido

Resumen.....	1
Abstract	3
1. Introducción	5
2. Justificación	7
3. Preguntas de investigación	9
4. Hipótesis.....	10
5. Objetivo general.....	10
5.1. Objetivos específicos	11
6. Marco teórico.....	12
6.1. Área de estudio.....	12
6.2. Formación de THMs.....	14
6.2.1. Cloro en la potabilización del agua.....	14
6.2.2. Materia orgánica del suelo, precursor de THMs	18
6.2.3. THMs como subproductos de desinfección y su relación con la materia orgánica	21
6.2.4. Reacción de haloformo.....	24
7. Metodología	26
7.1. Muestreo	26
7.2. Determinación de THMs	31
7.3. Determinación SUVA ₂₅₄	37
7.4. Determinación de cloro residual	38
8. Resultados y discusión	40
8.1. Dinámica vertical en suelo de los THMs.....	40
8.2. Dinámica espacial de los THMs en el Valle del Mezquital.....	49
9. Conclusiones.....	54
Anexos.....	56
Bibliografía	78

Resumen

Los trihalometanos (THMs) son subproductos del proceso de desinfección del agua con cloro, estos compuestos en altas concentraciones en aguas de consumo provocan efectos adversos a la salud. Su formación se ve favorecida por la presencia de materia orgánica disuelta y cloro residual en el agua, ambos parámetros presentes en aguas residuales tratadas como pueden ser las utilizadas para riego de campos agrícolas. En ese sentido, el Valle del Mezquital en Hidalgo es conocido por utilizar riego con aguas residuales por más de 100 años, con la consecuente infiltración que ha generado la formación de un acuífero en la zona el cual provee de agua a más de 500,000 habitantes. Esta investigación contribuye a la identificación y cuantificación de THMs y sus precursores (cloro residual y carbono orgánico disuelto) desde dos perspectivas. La primera para determinar la dinámica vertical de los THMs, con muestreos a diferentes profundidades hasta llegar al agua subterránea (utilizando los lisímetros de la UNAM y muestras de pozos); y la segunda para evidenciar la dinámica espacial, realizada con muestras de la Planta de Tratamiento de Agua Residual (PTAR) de Atotonilco, Hidalgo y los canales de distribución a la zona agrícola del Valle del Mezquital.

Se pudo establecer que el tratamiento del agua residual contribuye a la formación de THMs, ya que se cuantificó mayor concentración de estos en el efluente, es decir, a la salida de la PTAR (promedio de 7.9 ng/mL) que en el influente, a la entrada de la PTAR (promedio de 5.0 ng/mL). En la estación de lisímetros (muestras de agua de poro), no se detectaron THMs a las diferentes profundidades de los perfiles de suelos a pesar de detectar la presencia del THM cloroformo en el agua residual tratada de irrigación. Lo anterior permite sugerir que las condiciones en el suelo no favorecen su formación en el agua de poro, y por el contrario, los THMs presentes en el agua de irrigación no se infiltra hasta el subsuelo.

Existen importantes diferencias entre la dinámica vertical (columna de suelo) y la

dinámica espacial (canales de distribución) del agua residual del Valle del Mezquital referido a la cantidad y concentración de THMs. Ningún THM se detectó en las muestras de agua de poro de la columna de suelo; por el contrario, en las muestras de canales de distribución de agua residual, sobre todo en las muestras de la PTAR, se detectaron diversos THMs. Probablemente la alta volatilidad de los THMs no permite que se distribuyan ampliamente, perdiéndose en el flujo de los canales de irrigación.

La materia orgánica disuelta (MOD), como precursor de los THMs, en el agua subterránea del Valle del Mezquital tiene gran aromaticidad, probablemente por la aportación de sustancias húmicas del suelo con valores de absorbancia específica (SUVA) de 2.3 a 2.7. A pesar de que la formación de THMs está favorecida en la presencia de materia orgánica aromática, la baja concentración de ésta y cloro residual, no favorece la formación de dichos contaminantes. Asimismo, las bajas concentraciones de THMs en agua residual se explican por el amonio presente en la misma que evita que el cloro reaccione con la materia orgánica, impidiendo la formación de estas sustancias. Esto es muy importante ya que es más común que se formen THMs en el agua potable donde son más peligrosos, ya que esta agua contiene menor concentración de amonio que las residuales tratadas. Respecto a las muestras de agua subterránea que abastecen a las comunidades de la zona, ninguna de las muestras superó los límites de la norma de THMs en agua de consumo humano (Norma oficial mexicana-127).

Abstract

Trihalomethanes (THMs) are by-products of the water disinfection process with chlorine, these compounds in high concentrations in drinking water cause adverse health effects. Its formation is favored by the presence of dissolved organic matter and residual chlorine in the water, both parameters present in treated wastewater such as those used for irrigation of agricultural fields. In this sense, the Valle del Mezquital in Hidalgo is known for using wastewater irrigation for more than 100 years, with the consequent infiltration that has generated the formation of an aquifer in the area which provides water to more than 500,000 inhabitants. This research contributes to the identification and quantification of THMs and their precursors (residual chlorine and dissolved organic carbon) from two perspectives. The first to determine the vertical dynamics of the THMs, with sampling at different depths until reaching the groundwater (using the UNAM lysimeters and well samples); and the second to show the spatial dynamics, carried out with samples from the Wastewater Treatment Plant (WWTP) of Atotonilco, Hidalgo and the distribution channels to the agricultural area of the Valle del Mezquital.

It was possible to establish that the wastewater treatment contributes to the formation of THMs, since a higher concentration of these was quantified in the effluent, that is, at the outlet of the WWTP (average of 7.9 ng/mL) than in the influent, at the WWTP inlet (average 5.0 ng/mL). At the lysimeter station (pore water samples), no THMs were detected at the different depths of the soil profiles despite detecting the presence of chloroform THM in the treated irrigation wastewater. This allows us to suggest that soil conditions do not favor their formation in the pore water, and on the contrary, the THMs present in the irrigation water do not infiltrate to the subsoil.

There are important differences between the vertical dynamics (soil column) and the spatial dynamics (distribution channels) of the Mezquital Valley wastewater in terms of the amount and concentration of THMs. No THMs were detected in the soil column pore water samples; on the contrary, in the samples of wastewater distribution channels,

especially in the WWTP samples, various THMs were detected. Probably the high volatility of THMs does not allow them to be widely distributed, being lost in the flow of irrigation canals.

Dissolved organic matter (MOD), as a precursor of THMs, in the groundwater of Valle del Mezquital has great aromaticity, probably due to the contribution of humic substances from the soil with specific absorbance values (SUVA) of 2.3 to 2.7. Although the formation of THMs is favored in the presence of aromatic organic matter, its low concentration and residual chlorine do not favor the formation of these contaminants. Likewise, the low concentrations of THMs in wastewater are explained by the ammonium present in it, which prevents chlorine from reacting with organic matter, preventing the formation of these substances. This is very important since it is more common for THMs to form in drinking water where they are more dangerous, since this water contains a lower concentration of ammonium than the treated wastewater. Regarding the groundwater samples that supply the communities in the area, none of the samples exceeded the limits of the THMs standard in water for human consumption (Official Mexican Standard-127).

1. Introducción

Los procesos de tratamiento de agua potable utilizan diferentes agentes para su desinfección, tales como el dióxido de cloro, ozono, cloraminas, halógenos y particularmente cloro ya sea como cloro gaseoso, hipoclorito de sodio o hipoclorito de calcio, convirtiéndose en las últimas décadas en el desinfectante por excelencia (National Research Council, 2017). Sin embargo, hasta hace poco más de veinte años se reconoció la reactividad del cloro frente al carbono orgánico disuelto (COD) presente en el agua, produciendo una variedad de subproductos de desinfección (compuestos halogenados), como los trihalometanos (THMs), compuestos más frecuentemente encontrados en muestras de agua, dentro de los cuales están: el cloroformo, el bromodiclorometano, el dibromoclorometano y el bromoformo. Estos compuestos químicamente se derivan del metano, en el cual tres de los cuatro átomos de hidrógeno han sido reemplazados por halógenos, en estos casos cloro y bromo (Mazhar et al., 2020; Thokchom et al., 2020). Los THMs son un riesgo para la salud humana; se ha demostrado que su presencia en altas concentraciones en aguas de consumo puede tener consecuencias cancerígenas, mutagénicas y tóxicas (Bergamaschi et al., 1999).

La presencia de THMs ha sido reportada en agua de consumo humano, en lugares como pozos públicos y domésticos, incluyendo las descargas de agua potable, así como también en aguas residuales (Ivannenko & Zogorski, 2006). Las mayores concentraciones de THMs son producto de la reacción del cloro residual existente en el agua como ácido hipocloroso e hipoclorito (Thokchom et al., 2020) con la materia orgánica presente en disolución. Una de las fuentes principales de COD son las sustancias húmicas provenientes de sistemas de aguas naturales, cultivos agrícolas y aguas residuales (Gough et al., 2016; Lee et al., 2018; National Research Council, 2017). Las condiciones para la formación de los THMs se ven favorecidas en la escorrentía y lixiviados de aguas de cultivo, en donde las concentraciones de sus precursores varían dependiendo del uso agrícola y características del suelo (Díaz et al., 2009; Li et al., 2003), así como el tipo de

agua usada para la irrigación (Sánchez González, 2008). Además de la presencia de cloro residual y COD, entre las condiciones del suelo que influyen en el potencial de formación de THMs podemos mencionar: la profundidad, conductividad eléctrica, pH y variaciones estacionales que afectan la solubilidad y concentración de COD en los extractos acuosos del suelo (agua de poro) (Gough et al., 2016). En zonas agrícolas el rastreo de los precursores de THMs es importante ya que el tipo de cultivo determina las características de la materia orgánica del suelo, lixiviados y el agua intersticial que llega al acuífero (Bergamaschi et al., 1999); sobre todo, si en la zona agrícola se utiliza agua residual tratada como principal fuente de irrigación.

Una de las zonas más importantes de cultivo en México es el Valle del Mezquital, en el cual 85,000 hectáreas son irrigadas con aguas residuales (agua de descarga doméstica, industrial y agrícola que se incorporan en el trayecto) provenientes de la Ciudad de México, recorriendo entre 80-100 km hasta llegar a los reservorios de almacenamiento: Requena, Endho, Rojo Gómez y Vicente Aguirre (Downs et al., 2000). Estudios realizados en la región sobre contaminación de suelos, absorción de metales por el subsuelo y contaminantes en aguas subterráneas (Lesser Carrillo et al., 2011), han demostrado que se lleva a cabo un tratamiento natural efectivo del agua residual en su traslado hasta el Valle del Mezquital; sin embargo, hasta la fecha no se han realizado estudios sobre THMs. El tipo de riego en la zona para la mayoría de cultivos es por inundación, lo que genera en el suelo un agotamiento de oxígeno que, sumado a la presencia de gran cantidad de materia orgánica, produce un cambio en el potencial redox del suelo (González Méndez et al., 2017). Lo anterior ha ocasionado que en el sector del Valle del Mezquital se forme un acuífero somero estable, el cual suministra agua a aproximadamente 500,000 habitantes de la región (Hernández Martínez et al., 2014), teniendo este su principal aporte del agua residual lixiviada.

Debido a la importancia de la zona, el Instituto de Geología de la UNAM cuenta con una estación de lisímetros que consta de seis monolitos de suelo tomados del Valle del

Mezquital en la que se analiza y compara la calidad de los suelos regados con aguas residuales, ya sean tratadas o sin tratar; lo que facilita el muestreo y la realización de una simulación de las condiciones de campo en el laboratorio. Este proyecto plantea el estudio de la formación de THMs desde dos perspectivas: la primera, de manera vertical durante la percolación de agua de riego a través de la columna de suelo del Valle del Mezquital y la segunda, de manera espacial con muestras de campo de canales de distribución tomadas de diferentes puntos de la zona.

2. Justificación

El valle del Mezquital es una región con alta actividad agrícola y su principal fuente de agua para irrigación son aguas residuales provenientes de la Ciudad de México. Estudios anteriores determinaron la gran efectividad del tratamiento natural del agua, luego de su lento traslado hasta los reservorios- acuíferos en Hidalgo, así como, la efectividad del reservorio de retención e infiltración al acuífero, removiendo contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua residual (Downs et al., 2000; Hernández Martínez et al., 2014). Sin embargo, aún no se conoce si los valores encontrados en el agua subterránea sobrepasan los valores permisibles para THMs (NOM-127-SSA1-2021, 2021), por lo que es importante determinar las concentraciones de estos contaminantes. Dentro de los contaminantes estudiados y reportados en la zona han sobresalido los metales, microorganismos, esporas, compuestos farmacéuticos, entre otros (Lesser Carrillo et al., 2011); sin incluir los THMs, que son compuestos químicos volátiles, subproductos halogenados de procesos de desinfección. La importancia de estos compuestos radica que en altas concentraciones representan un riesgo para la salud de las personas (National Research Council, 2017).

En la zona de estudio seleccionada se han realizado investigaciones en el suelo, subsuelo, aguas subterráneas, pero poco o nada en agua intersticial (de poro), la cual está en

contacto directo con el suelo de cultivo y es una zona de transferencia tanto de nutrientes como de contaminantes entre la planta, el suelo y el agua. Además, el agua de poro se encuentra en una zona no saturada y de transferencia a los acuíferos, en donde se podrían tener concentraciones altas de THMs, así como de uno de sus principales precursores el COD, cuyo origen es la materia orgánica que proviene ya sea de la descomposición de plantas o de la materia orgánica humificada acumulada a lo largo de décadas de irrigación con agua residual en los suelos (Bergamaschi et al., 1999; Li et al., 2003). El contenido de esta materia orgánica en agua de poro, así como su estructura, se ve influenciado por el medio circundante, es por ello que es un factor clave relacionado con la formación de THMs.

Para determinar los parámetros de estudio en agua de poro se cuenta con la estación de lisímetros de la UNAM, cada lisímetro tiene en su interior un monolito de suelo del Valle del Mezquital, que ha mantenido su estructura, donde se ubican cápsulas de succión a diferentes profundidades que facilitan la colecta de muestras de la solución del suelo para su posterior análisis. Estos lisímetros son irrigados con agua residual sin tratamiento y con agua tratada proveniente de la Planta de Tratamiento ubicada en Atotonilco, Hidalgo. Lo que facilita la experimentación lo más cercano a las condiciones de campo. Con el muestreo realizado en los lisímetros, así como el realizado en el Valle del Mezquital, el presente estudio contribuirá a la identificación de los niveles de precursores primarios de THMs en la zona, así como la determinación de la presencia de dichas sustancias halogenadas en el agua de irrigación sin tratar, tratada, de pozos y en el agua de poro de los suelos de inundación en el Valle del Mezquital. Con ello se hará un aporte al registro de contaminantes en la zona que permita proponer medidas de acción de ser necesarias, ya sea que se identifique su presencia en el agua de irrigación, de pozos o en el agua intersticial. Para determinar la dinámica de los trihalometanos es importante considerar que la formación de estos compuestos en agua residual puede ocurrir en dos momentos: el primero, durante la adición de cloro al agua residual con alto contenido de materia orgánica, y el segundo, su posible formación, acumulación o transporte a través de suelos

donde se realiza el riego de los cultivos por inundación.

Se han publicado estudios sobre la distribución de contaminantes metálicos en el Valle del Mezquital que demuestran la alta capacidad de absorción del suelo por ser rico en materia orgánica y arcillas de tipo esmectita (Guédron et al., 2014; Vázquez Alarcón et al., 2001). Sin embargo, no existen antecedentes sobre la presencia de los THMs y sus precursores en la zona, por lo que la presente investigación aportará valiosa información para explicar la dinámica de formación y distribución de estos contaminantes.

3. Preguntas de investigación

- ¿Cuál es la concentración de trihalometanos, cloro residual y las características del COD en el agua de poro en el perfil de suelo del Valle del Mezquital?
- ¿La dinámica (concentración a diferentes profundidades) de los trihalometanos a través de la columna de suelo se relaciona con el contenido de materia orgánica y el cloro residual en el agua de poro?
- ¿El agua residual de irrigación tratada (clorada) aporta mayor concentración de THMs que el agua sin tratar?
- ¿Existen diferencias significativas entre la dinámica vertical (columna de suelo) y la dinámica espacial (canales de distribución) del agua residual del Valle del Mezquital referido a la cantidad y concentración de THMs?
- ¿Se observa mayor presencia de THMs luego de la cloración del agua residual (efluente) en la planta de tratamiento de Atotonilco que en las muestras antes de entrar a la PTAR (influyente)?
- ¿Cuál es la importancia de las condiciones ambientales en la formación de THMs?

4. Hipótesis

Los cultivos del Valle del Mezquital son irrigados con agua residual tratada (clorada), proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales de Atotonilco; la formación de los trihalometanos puede ocurrir al interactuar con la materia orgánica disuelta del agua de poro en los diferentes horizontes del suelo o por una posible adición de THMs con el agua residual de irrigación. Los contaminantes en el suelo pueden ser degradados, retenidos o ser transportados a través de la columna de suelo; diferentes factores como su volatilidad pueden influenciar en la dinámica de los THMs a lo largo de la columna de suelo en el agua de poro. Por ello es difícil predecir cuál será el comportamiento de éstos en el agua intersticial de los suelos del Valle del Mezquital.

Sin embargo, se espera que la concentración de los THMs sea mayor en los horizontes superiores próximos a la superficie de irrigación, donde la concentración de materia orgánica disuelta en el agua de poro es más alta y aromática o por la presencia de mayor concentración de cloro residual proveniente del agua de riego, estableciendo así un gradiente que disminuye a medida que se aproximan a los acuíferos (medido a diferentes profundidades en la estación de lisímetros, agua de pozo y comparando con las muestras de canales de distribución de agua residual).

5. Objetivo general

Establecer la dinámica de los THMs y su relación con el contenido de cloro residual y estructura de carbono orgánico disuelto en agua de poro a lo largo de seis lisímetros colectados del Valle del Mezquital, irrigados con aguas crudas y tratadas. Y realizar una comparación con muestras de campo del Valle del Mezquital tanto de pozos como de canales de distribución.

5.1. Objetivos específicos

- Determinar la concentración de THMs, cloro residual y las características de la materia orgánica disuelta presentes en muestras de agua de poro de las columnas de suelo y muestras de campo del Valle del Mezquital irrigados con agua cruda y tratada.
- Buscar la relación entre la dinámica de los THMs, el contenido de cloro residual y las características de la materia orgánica disuelta en el agua de poro de los lisímetros y muestras del Valle del Mezquital.
- Determinar la presencia de THMs en agua residual de riego tratada y sin tratar.
- Comprobar si existen diferencias significativas entre la dinámica vertical (columna de suelo) y la dinámica espacial (canales de distribución) del agua residual del Valle del Mezquital referidos a la cantidad y concentración de THMs.
- Contrastar concentraciones de THMs totales en las muestras del influente y efluente de la Planta de tratamiento de agua residual de Atotonilco.
- Analizar la importancia de las condiciones ambientales en la formación de THMs.

6. Marco teórico

6.1. Área de estudio

El Valle del Mezquital está localizado a 80 km de la Ciudad de México, en el sur del estado de Hidalgo (Figura 1). Es una zona de cultivo agrícola que ha tenido un sistema de riego con aguas residuales por más de 100 años siendo una de las más grandes y antiguas del mundo (Gatto D'Andrea et al, 2015); teniendo un flujo promedio de corriente de agua de 45 m³/s de estos aproximadamente el 75% son usados para irrigar alrededor de 85,000 hectáreas de parcelas de cultivos (Downs et al., 2000).

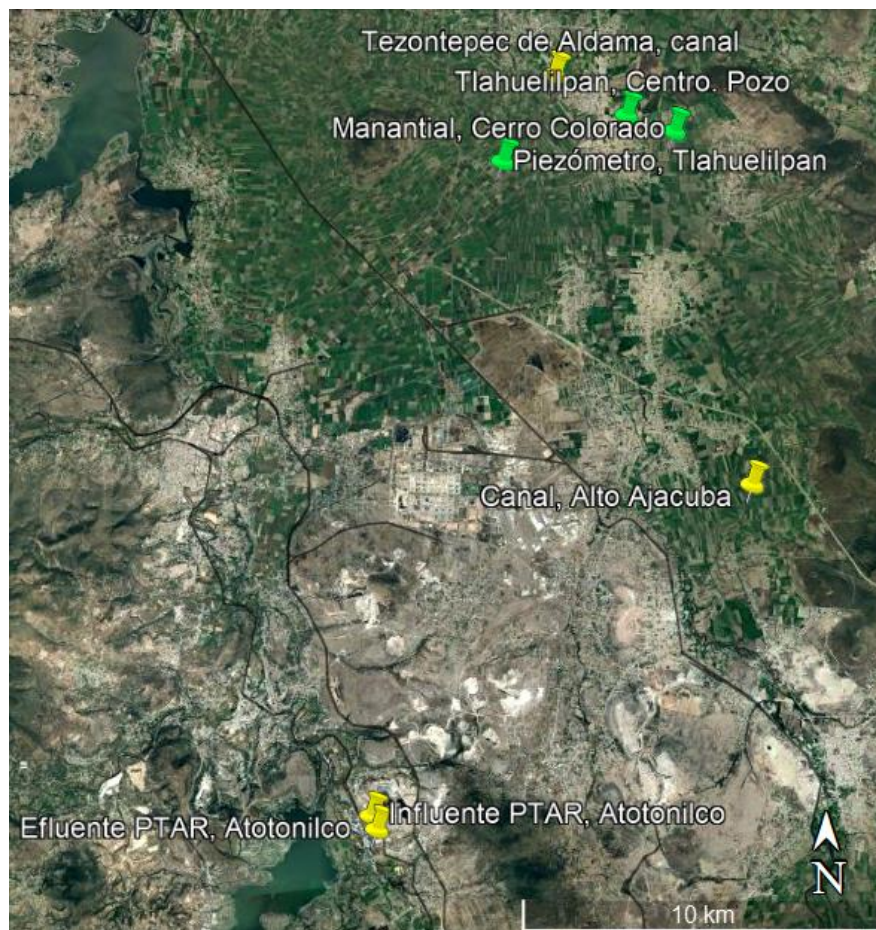


Figura 1. Puntos de muestreo Valle del Mezquital

Para minimizar la llegada y uso de agua residual sin tratamiento en la zona se construyó

la Planta de Tratamiento de Agua Residual (PTAR), la cual se encuentra en la localidad de Conejos del municipio de Atotonilco de Tula. Esta PTAR forma parte del “Programa de Sustentabilidad Hídrica de la Cuenca del Valle de México” que hasta el año 2019 era considerada una de las más grandes en América Latina y de las mayores en el mundo, con una capacidad de tratamiento de 35 mil litros por segundo. Se localiza estratégicamente en la desembocadura del caudal del túnel central y del caudal que llega del túnel emisor oriente proveniente de la Ciudad de México y donde inician los canales de las zonas de riego agrícola del Valle. El objetivo de la planta es sanear las aguas residuales generadas en la zona metropolitana del valle de México, pasando del 6% que anteriormente se trataba a un 60%, y contribuir a la mitigación de la problemática ambiental y de salud en la región (SEMARNAT, 2012).

Debido a la importancia de la zona, la UNAM cuenta con una estación de lisímetros en donde se tienen seis monolitos de suelo que fueron extraídos conservando su arreglo natural, los cuales provienen de tres parcelas del rancho Las Palmas en Tlahuelilpan, Hidalgo. El suelo es representativo del Valle del Mezquital (Phaeozems vérticos) (Schimpf, 2021). En estos lisímetros se analiza y compara la calidad de los suelos regados con aguas residuales, ya sean tratadas o sin tratar. La Estación de Lisímetros es la primera en su tipo en México y la segunda en el continente americano, está a cargo del Instituto de Geología (IGI) y se sitúa junto a la planta de composta de la UNAM (López, 2017). En la sección 7.1, se profundiza más sobre las características específicas de los lisímetros de la estación.

En términos generales el lisímetro es un monolito de suelo contenido en un cilindro de acero inoxidable (Figura 2), donde el suelo es extraído de su condición natural en campo sin alterar su estructura. En la base del monolito se instala un sistema de succión con el cual se establece una presión negativa para asegurar flujos de agua de percolación similares a los que ocurren en el campo. El monolito se instala sobre balanzas para que, a través del cambio de peso, se puedan cuantificar entradas y pérdidas de agua y así calcular el balance hídrico. Además, se colocan cápsulas de succión a diferentes

profundidades con las cuales se puede extraer el agua de poro. Los lisímetros son utilizados para definir el movimiento del agua y de los solutos a través del suelo. Se tiene registro de la existencia del primer lisímetro en el siglo XVII en Francia (Howell et al., 1991). Inicialmente los lisímetros fueron concebidos para estudiar el drenaje profundo y la concentración de nutrientes lixiviados del suelo (Gonzalez et al., 2017).



Figura 2. Diseño de un monolito de lisímetro de alta resolución (Zheng et al., 2020)

6.2. Formación de THMs

6.2.1. Cloro en la potabilización del agua

La cloración es el método de desinfección más común empleado en plantas de tratamiento tanto de agua potable como de aguas residuales para reúso. Este proceso se puede realizar en cualquier etapa del tratamiento, desde que el agua ingresa a las instalaciones de la planta y hasta su salida, es decir, su distribución al punto de uso final.

Hay dos formas diferentes en las que se puede llevar a cabo la cloración:

1. Desinfección primaria: cuando está integrada dentro de las plantas de tratamiento de agua
2. Desinfección secundaria: cuando se aplica dentro del sistema de distribución.

La principal ventaja del uso del cloro es que se cataloga como método económico que elimina patógenos de manera eficaz, pero tiene ciertas desventajas como la formación de subproductos de desinfección (SPD). Algunos de éstos como las cloraminas, son beneficiosos para el proceso porque poseen propiedades desinfectantes. Sin embargo, existen varios compuestos indeseados que pueden producirse a partir de la reacción del cloro con la materia orgánica disuelta (MOD), como los ácidos húmicos y fúlvicos, que se generan a partir de la descomposición de la materia orgánica. Entre estos compuestos encontramos a los trihalometanos, que se consideran posibles cancerígenos, mutagénicos y tóxicos siendo el principal de ellos el cloroformo; los ácidos haloacéticos (AHA), que comercialmente se usan como herbicidas, pero no son carcinógeno para seres humanos; los haloacetoneitrilos, que se usaban antes como pesticidas y, los clorofenoles, que causan problemas de sabor, olor en el agua y además son tóxicos (Ministry of Health, 2009).

La adición de cloro al agua se puede llevar a cabo de diferentes maneras, dependiendo de las condiciones de pH requeridas (a pH ácido, el cloro es más efectivo contra los organismos que en condiciones alcalinas (Sadiq & Rodríguez, 2004)) y las opciones de almacenamiento disponibles. Los tres tipos más comunes de cloro utilizados en el tratamiento del agua son: cloro gaseoso, hipoclorito de sodio e hipoclorito de calcio (Jackson, 2001). La desinfección con hipoclorito adiciona cloratos al agua y genera THMs; los cloritos y cloratos se forman por descomposición de la disolución de hipoclorito debido al “envejecimiento” de la solución, disminuyendo la concentración de cloro activo disponible. El hipoclorito se descompone gradualmente desde el inicio de su preparación (Sánchez Zafra, 2008), es decir, que ocurre una disminución exponencial del cloro con el tiempo.

Una vez agregado al agua, el cloro mata en primer lugar microorganismos como bacterias, algas y hongos, dañando la membrana celular e interrumpiendo tanto su respiración celular como la actividad del ADN; estos dos procesos resultan necesarios para la supervivencia celular (SDWF (s.f.), 2018). Además de matar microorganismos, el cloro es

un agente oxidante fuerte y reacciona con los compuestos reducidos presentes en el agua. Cuando se comienza a añadir cloro, éste reacciona con hierro, manganeso, sulfuro y materia orgánica, eliminando color y sabor; a continuación, reacciona con el amonio para formar cloramina (CONAGUA, 2017). Si se continúa adicionando cloro, las cloraminas son oxidadas a tricloruro de nitrógeno, nitrógeno y óxido nitroso aumentando el cloro libre cuando se alcanza el punto de ruptura o break point (Lahora et al., 2019), como se puede observar en la figura 3.

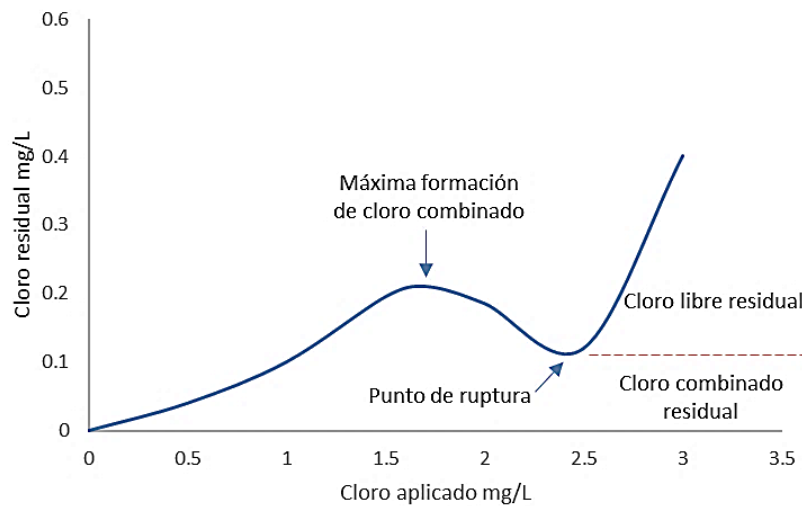


Figura 3. Evolución de la concentración de cloro residual.

Para tener una desinfección eficaz, en el caso del agua potable la Organización Mundial de la Salud (OMS) estipula una concentración residual de cloro ≥ 0.5 mg/L tras un tiempo de contacto de al menos 30 minutos a $\text{pH} < 8$ (OMS, 2011). El cloro se agrega en exceso para que una proporción de éste oxide compuestos y elimine microorganismos y persista una cantidad de cloro residual en el sistema de distribución del agua tratada. Así, el cloro residual es cloro libre que queda en el agua después que ésta ha sido desinfectada en la planta de tratamiento con el objetivo de seguir desinfectando hasta su destino final.

Beneficios principales del cloro residual (CONAGUA, 2017):

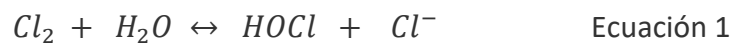
1. Limita el crecimiento de la película biológica dentro del sistema de distribución y sus efectos sobre el sabor y olor.

2. Si su concentración disminuye súbitamente indica un mal funcionamiento del proceso de tratamiento o de una interrupción en la integridad del sistema de distribución (rotura de tuberías, contaminación, etc.).

Cuando están presentes en el agua altas concentraciones de contaminantes que reaccionan con el cloro (como materia orgánica disuelta, hierro, manganeso, etc.), debe realizarse un tratamiento adicional antes de la cloración para garantizar la eficacia y reducir el riesgo de formación de los SPDs con cloro. Según la Norma Oficial Mexicana correspondiente los límites permisibles de cloro residual para agua de consumo humano son los siguientes (NOM-127-SSA1-2021, 2021):

Parámetro	Límite permisible	Unidades
Cloro residual libre	0.2 a 1.5	mg/L

Cuando el cloro es adicionado al agua se producen dos reacciones: la reacción de hidrólisis (Ecuación 1) y la de disociación (Ecuación 2). La primera se puede representar de la siguiente manera:



La disociación del ácido hipocloroso (HOCl) se describe en la ecuación 2. El ácido débil se disocia parcialmente en el agua generando iones hipoclorito (OCl^-), que permanecen en solución eliminan microorganismos y/o reaccionan con metales y materia orgánica presentes en el agua y pueden formar subproductos indeseados (Díaz Delgado et al, 2003).



Así como la concentración de cloro residual cumple un papel importante en la formación de SPD, también lo hace la materia orgánica disuelta presente en el agua.

6.2.2. Materia orgánica del suelo, precursor de THMs

La materia orgánica del suelo es un almacén temporal pero de larga duración de energía, carbono y nutrientes, su tamaño depende del balance entre la síntesis y la descomposición de ella (Swift, et al., 1979). La materia orgánica del suelo es denominada comúnmente como humus y puede llegar a alcanzar valores del 60% al 90% del carbono total del suelo. Se divide de manera general en sustancias húmicas y no húmicas (Camargo et al., 1999). Las sustancias húmicas (SH) están constituidas por la fracción más representativa y estable de carbono, si el suelo es muy rico en materia orgánica las SH representan hasta un 90% de la composición del carbono total. Formado generalmente por polímeros condensados a partir de compuestos aromáticos y alifáticos producidos por la transformación de la lignina de las plantas, de los polifenoles de las células y de síntesis microbial. Por su parte las sustancias no húmicas están formadas por carbohidratos, grasas, ácidos orgánicos, pigmentos, proteínas y materia orgánica soluble en el agua, llegando a representar hasta el 30 % del humus (Camargo et al., 1999).

Para diferenciar los compuestos orgánicos que se encuentran en la fase sólida del suelo de los solubles en el agua de poro, de manera arbitraria se define un límite de tamaño de partícula de 0.45 μm . De tal manera que la materia orgánica disuelta, es toda aquella que pasa a través de un filtro de 0.45 μm . En cambio, el COD es la cantidad de carbono presente en la materia orgánica disuelta. El origen principal del COD es la descomposición de restos orgánicos vegetales y animales que forman parte del medio ambiente o de origen antropogénico. Se encuentra en cuerpos de agua lénticos y lóticos, por origen autóctono y/o alóctono. En regiones donde se utiliza agua residual para la irrigación de cultivos, se tiene contribución de diversas fuentes, parte del COD proviene de sustancias orgánicas emitidas por efluentes municipales (origen doméstico, agroindustriales e industriales) o de la agricultura en el área de captación de la cuenca. En la naturaleza, los altos niveles de COD pueden dar al agua un color ámbar o incluso marrón.

En la zona del Valle del Mezquital, estudios anteriores muestran que la concentración de COD en la solución del suelo aumenta conforme aumentan el número de años bajo riego con aguas residuales, así mismo la calidad de la materia orgánica disuelta se ve modificada, conforme avanza el tiempo bajo riego, el tamaño y peso molecular de los compuestos aumenta generando una reactividad limitada (Sánchez González, 2008).

La materia orgánica natural es considerada como el mayor precursor de subproductos de desinfección, y la posible formación de estos suele ser evaluada en función del carbono orgánico total (COT) y la absorbancia ultravioleta (UV) a 254 nm. Concretamente, el potencial de formación de THMs, se suele describir en función de la concentración y tipo de materia orgánica, usando a menudo parámetros específicos como el COT, el COD y la absorbancia UV a 254 nm de longitud de onda ($SUVA_{254}$). Este último brinda información sobre la naturaleza y reactividad de los precursores; relacionando la aromaticidad y la hidrofobicidad del carbono orgánico y por lo tanto su potencial para formar THMs (Hanley, 2012). El cálculo del SUVA se realiza empleando la Ecuación 3.

$$SUVA (L/mg - m) = \frac{UVA_{254} \text{ cm}^{-1} \times 100}{COD \text{ mg/L}} \quad \text{Ecuación 3}$$

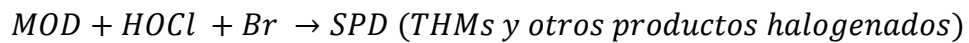
- Valores de SUVA menores de 2 por lo general indican una alta fracción de materia hidrofílica no húmica con una absorbancia UV baja, una demanda de cloro baja y un bajo potencial de formación de THM.
- Valores SUVA entre 2 y 4 son indicativos de una mezcla de materia hidrofóbica húmica e hidrofílica no-húmica, con absorbancia UV media, una mayor demanda de cloro y mayor potencial de formación de THM.
- Valores SUVA superiores a 4 son indicativos de la presencia de materia hidrofóbica húmica altamente aromática, asociada con una alta absorbancia UV, alta demanda de cloro y un alto potencial de formación de THM (Xie, 2004).

La materia orgánica disuelta está presente en el agua de poro (agua intersticial) y es aquí donde ocurren muchas interacciones físicas y reacciones geoquímicas que determinan el destino de sustancias orgánicas o inorgánicas introducidas al medio por el ser humano. Debido al mayor tiempo de contacto del agua de poro con el material del suelo y el medio circundante en sí, ésta contiene una gran cantidad de materia orgánica potencialmente reactiva. La MOD del agua intersticial está conformada por una variedad de compuestos orgánicos que a menudo se clasifican en función de sus pesos moleculares. Los componentes de bajo peso molecular (<1 kDa) suelen incluir ácidos grasos, azúcares libres y aminoácidos. Sin embargo, la mayor parte de la MOD del agua intersticial está contenida en la fracción de alto peso molecular (>1 kDa), que consiste principalmente en sustancias húmicas con cantidades menores de proteínas solubles, carbohidratos y otras macromoléculas no húmicas. La reactividad de la MOD varía según la fuente, lo que refleja cambios en sus propiedades químicas y estructurales. Debido a esto, una caracterización adecuada de las propiedades físicas y químicas de la MOD en el agua de poro es de mucha importancia para comprender el transporte de contaminantes orgánicos e inorgánicos hasta el subsuelo (Edward & Chin, 2009).

Estudios realizados en el Valle del Mezquital muestran que el agua que se infiltra constituye dos flujos: uno lento que ocurre en la matriz del suelo y uno rápido denominado “flujo preferencial”, a través de las grietas y macroporos del suelo que se encuentran en los perfiles cercanos a la zona superior de irrigación, debido al carácter expansivo del suelo del lugar (Hernandez-Martinez, 2017). El acuífero somero formado en el Valle del Mezquital es el resultado de la infiltración del agua residual, debido al intemperismo observado en la zona no saturada del suelo. Se ha verificado por monitoreo de la composición iónica del agua residual y subterránea, que la zona no saturada funciona como filtro amortiguando alrededor del 50% del ion sodio y hasta en un 100% la turbiedad. Además, se comprobó que el cloro y nitrógeno inorgánico encontrados en el agua subterránea, son aportados por el agua residual (Hernandez-Martinez, 2017).

6.2.3. THMs como subproductos de desinfección y su relación con la materia orgánica

Todos los desinfectantes químicos producen SPD, se han identificado aproximadamente 250 sustancias, entre estas se pueden mencionar: trihalometanos, acetonitrilos halogenados, aldehídos halogenados, cetonas halogenadas y los fenoles clorados. La formación de los SPD se puede generalizar por la siguiente ecuación:



Entre los THMs se encuentran compuestos como: cloroformo, bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) y bromoformo; cuyas estructuras podemos observar en la Figura 4. Estos compuestos se forman por la reacción de la materia orgánica disuelta y el cloro residual presente en el agua (Mazhar et al., 2020).

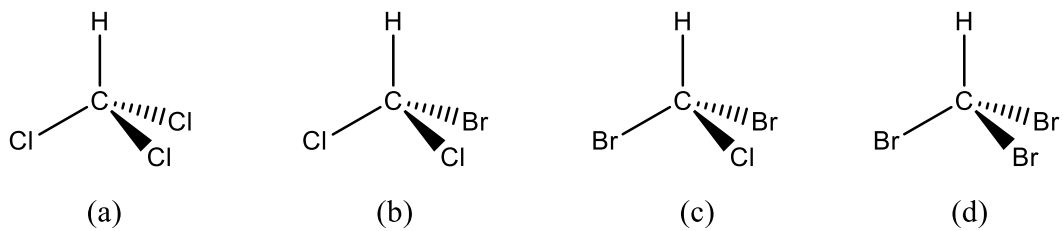


Figura 4. Estructura química (a) Cloroformo, (b) BDCM, (c) DBCM, (d) Bromoformo

Las concentraciones máximas de THMs en agua tratada para uso agrícola no están reguladas, sin embargo, sí se tienen límites permisibles para agua de consumo humano, los cuales son establecidos en la Norma Oficial Mexicana 127 (Tabla 1).

Tabla 1. Límites permisibles de THMs (NOM-127-SSA1-2021, 2021).

Compuesto	Límite permisible	Unidades
Bromodiclorometano	60	µg/L
Bromoformo	100	
Cloroformo	300	
Dibromoclorometano	100	

A pesar de la existencia de normativas y límites permisibles para estos compuestos, muchos estudios han reportado efectos adversos a la salud causados por los THMs debido a su presencia en altas concentraciones en aguas de consumo (Sadiq & Rodriguez, 2004), los cuales se resumen en la Tabla 2. Por lo anterior, es importante conocer la presencia de estos compuestos en el acuífero somero formado en la zona del Valle del Mezquital del cual se suministra agua potable a la población.

Tabla 2. Información toxicológica de THMs, B2: probablemente cancerígeno (suficiente evidencia de laboratorio); C: posiblemente cancerígeno. (Sadiq & Rodríguez, 2004).

Trihalometano	Clasificación	Efectos perjudiciales
Bromodiclorometano	B2	Cáncer, daño al riñón e hígado y efectos reproductivos
Bromoformo	B2	Cáncer, daño al riñón e hígado y daño al sistema nervioso
Cloroformo	B2	Cáncer, daño al riñón e hígado y efectos reproductivos
Dibromoclorometano	C	Daño al sistema nervioso, efectos reproductivos y daño al hígado y riñón

Es importante conocer los efectos de estos compuestos en la salud humana, ya que pueden ser formados y/o transportados desde el agua de irrigación hacia los cultivos o incluso a los acuíferos. Como parte del abastecimiento sostenible de agua, algunos países han optado por el tratamiento y reúso de aguas residuales para fines agrícolas o de recarga de acuíferos, sin embargo, se debe minimizar el riesgo de su uso, por lo que es necesario que el proceso de desinfección de las aguas residuales sea el apropiado. Con el fin de disminuir la concentración de THMs en las aguas residuales tratadas es importante buscar alternativas, algunas de las actualmente utilizadas son: filtros de carbón activado con propiedades fijadoras y capacidad de retener THMs y otras sustancias eliminándolas del entorno. Sin embargo, la combinación más utilizada es la cloración y exposición a la luz ultravioleta (Sánchez Zafra, 2008).

Las zonas agrícolas irrigadas con agua residual tratada cumplen con los requisitos para la formación de THMs, a pesar de esto, son muchos los factores que determinan la rapidez de formación y concentración de THMs, los cuales se resumen en (Díaz Delgado et al,

2003; Lahora et al., 2019):

1. Temperatura: Si el pH y la dosis de cloro permanece constante, al aumentar la temperatura es mayor la posibilidad de formación de cloroformo.
2. Efecto del pH: La formación de THMs es mayor al aumentar el valor del pH del agua.
3. Tiempo de contacto del cloro y el cloro residual: La concentración de cloroformo aumenta en forma directa con el cloro residual.
4. Precursores orgánicos o sustancias húmicas: Cuando en el agua existe gran cantidad de derivados del humus, mayor será la posibilidad de formación de THMs.
5. Concentración de bromo (Br) en agua: El bromo es un constituyente natural del agua, reacciona con el cloro para formar ácido hipobromoso y a su vez éste con precursores orgánicos.

Una de las características importantes de los THMs que determina su tiempo de residencia en matriz ambiental es su alta volatilidad, este tiempo de residencia se puede conocer aproximadamente a través de su vida media determinada en condiciones de laboratorio a diferentes temperaturas como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Vida media en agua residual reportada para THMs (Reyes, 2011)

Temperatura	20°C	25°C	30°C
Días	5.6	1.5	0.16

Esto nos indica que, al aumentar la temperatura, la concentración de estos compuestos disminuye. Además, se ha demostrado que la concentración de cloroformo disminuye durante el almacenamiento del agua ya tratada en las PTAR, debido a mecanismos físicos, químicos y biológicos como la dilución, aireación, entre otros (Lahora et al., 2019). Para entender el comportamiento de los THMs en matriz ambiental es importante conocer el tiempo de residencia de estos bajo influencia de los factores ambientales, así como, su

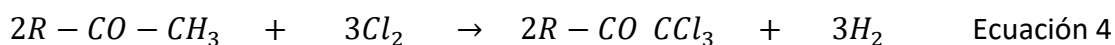
mecanismo de formación y grupos químicos involucrados. La reacción química que representa el fenómeno de formación de THMs se llama: reacción de haloformo y se explica con detalle en la sección 6.2.4.

6.2.4. Reacción de haloformo

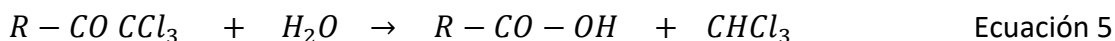
La formación de los trihalometanos durante el proceso de desinfección del agua con cloro sigue el mecanismo mostrado en la Figura 5, por el cual las especies químicas formadas por el halógeno con el agua reaccionan con los derivados de las sustancias húmicas que comúnmente se encuentran en el medio. Se puede representar de manera general como sigue:



Esta reacción se llevará a cabo sólo si hay grupos funcionales específicos presentes en los compuestos orgánicos disponibles aportados por las sustancias húmicas (National Research Council, 2017). Se expresa de la siguiente manera:



Y una hidrólisis posterior:



Los compuestos que pueden presentar la reacción de haloformo son aquellos que poseen grupo acetilo (-COCH₃) como el acetaldehído, metilcetonas; alcoholes secundarios (con fórmula general: CH₃CHOHR o CH₃COR) y el etanol, así como sustancias olefínicas (estructura general CH₃CH=CR₁R₂) que son oxidadas por el ácido hipocloroso (HOCl), primero a alcoholes secundarios y luego a metilcetonas. El sitio de ataque del cloro es el carbono adyacente al que contiene oxígeno, y este ataque, en el que los átomos de hidrógeno se reemplazan sucesivamente por cloro, como se muestra en la Figura 5. La sustitución de cloro continúa hasta que se reemplazan todos los átomos de hidrógeno en

7. Metodología

De manera general se puede dividir la metodología en las siguientes secciones:

- Muestreo (estación de lisímetros y campo Valle del Mezquital)
- Determinación de THM
- Determinación de cloro residual
- Determinación de concentración y características del carbono orgánico disuelto.

7.1. Muestreo

Para establecer la dinámica de los THMs y su relación con el contenido y características de la materia orgánica y concentración de cloro residual en una columna de suelo del Valle del Mezquital, se tomaron muestras de agua de poro a diferentes profundidades (cápsulas de succión a 15, 50, 80 cm y condición frontera a 1 metro) de la estación de lisímetros de la UNAM (Figura 6), regados con agua tratada y agua sin tratar de la Planta de Tratamiento de Atotonilco. En la parte superior de los lisímetros se realiza una rotación de cultivos: en febrero de 2021 se sembró alfalfa que fue precedida por maíz. De igual manera se tomaron muestras del influente y efluente de la PTAR, así como muestras del Valle del Mezquital canales y pozos de la zona (Tlahuelilpan, Cerro Colorado, Tezontepec de Aldama y Alto Ajacuba).



Figura 6. Estación de lisímetro, Instituto de Geología, UNAM (López, 2017)

Para realizar los análisis correspondientes se colectaron las muestras tomando en cuenta las especificaciones para cada caso.

- ✓ THMs por duplicado (en el vial para muestreador espacio de cabeza para evitar volatilización de compuestos), dos viales 10 mL cada uno.
- ✓ Cloro residual por duplicado en frasco ámbar completamente lleno y sin interfaz gaseosa (25 mL)
- ✓ COT por triplicado (40 mL)

Los requerimientos de almacenamiento de las muestras varían dependiendo del análisis que se le realiza a cada una, para cada parámetro se consideró lo siguiente:

- ✓ Para THMs se almacenaron a 4°C (tiempo máximo de almacenamiento 14 días),
- ✓ Para cloro residual se analizaron lo más pronto posible al muestreo, máximo 5 días de almacenamiento bajo las condiciones de colecta de la muestra indicadas anteriormente y en refrigeración.
- ✓ Para COT se filtraron las muestras a 0.45 micras y almacenan en ultracongelador de no ser analizadas inmediatamente.

Muestreos en Estación de Lisímetros (UNAM)

Para conocer la dinámica de THMs y sus precursores en una columna de suelo se colectaron muestras de la estación de lisímetros que consta de seis lisímetros de los cuales los lisímetros 1, 3 y 5 han sido irrigados con agua residual tratada (clorada), y los lisímetros 2, 4 y 6, se irrigaron con agua residual sin tratar, por lo que se han agrupado de acuerdo con la procedencia del agua de riego, como se puede observar en la Figura 7.

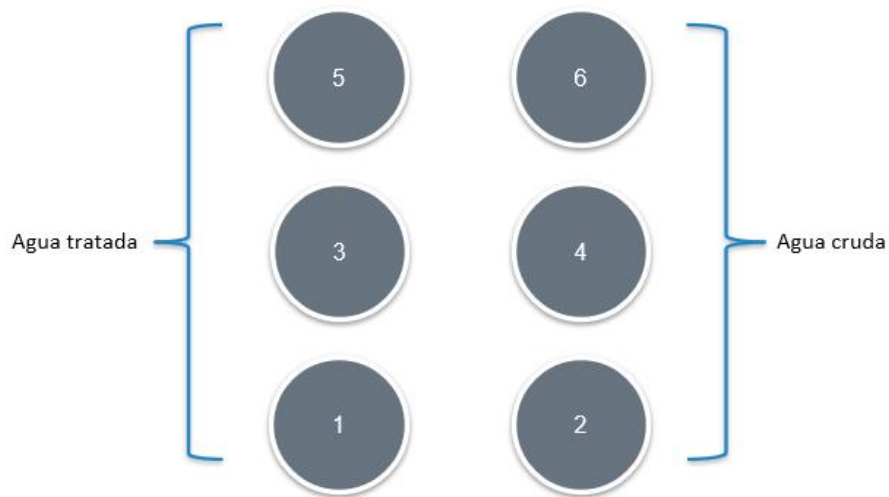


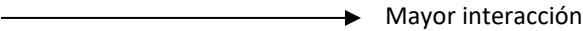
Figura 7. Distribución espacial de los lisímetros en la estación. UNAM

De igual manera cada lisímetro cuenta con cápsulas de succión a diferentes profundidades de donde se toman las muestras del agua intersticial, como se observa en la Figura 8 (Fotografías en Anexo 7).



Figura 8. Ubicación aproximada de las profundidades de las cápsulas de succión en un lisímetro.

El volumen colectado de las muestras dependía de la disponibilidad de agua de poro por la capacidad de lixiviación de cada lisímetro. Así mismo se tomaron muestras de la condición frontera de los lisímetros (1 metro) y agua de mezcla (es el agua que percola hasta la parte inferior de los lisímetros y proviene de todas las cápsulas de succión y condición frontera) de la siguiente manera:

Muestra antes del riego	Primeros minutos del riego (inmediatamente)	24 horas luego del riego	48 horas después del riego	72 horas después del riego
Sin interacción con el suelo	Poca interacción con los horizontes del suelo			

Se colectaron muestras al transcurrir los días, para estudiar el comportamiento de los parámetros al tener mayor interacción el agua de riego con el suelo. A su vez se tomaron muestras de columna de suelo en campo (piezómetro, pozos y manantial) para verificar la información obtenida en la Estación de Lisímetros. La dinámica espacial se verificó tomando muestras en el influente y efluente de la PTAR y canales abiertos de distribución de agua residual en el Valle del Mezquital.

Muestreos en Planta de Tratamiento Atotonilco (Hidalgo)

La toma de muestras en Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) de Atotonilco se llevó a cabo en dos puntos, cuyas coordenadas se muestran en la Tabla 4:

- a) Influyente: agua que entra a la planta (sin tratar), y
- b) Efluente: agua que sale del tratamiento secundario (tratada)

Tabla 4. Coordenadas PTAR

Coordenadas UTM puntos de muestreo PTAR	
Influente	14 Q 468900.83 m E 2206323.73 m N
Efluente	14 Q 468605.40 m E 2206733.09 m N

Se tomaron muestras en el influente y efluente con el fin de verificar la presencia y/o concentración de THMs en el agua residual antes de ser tratada (clorada) y posterior al tratamiento, para verificar si estos contaminantes halogenados se forman debido a la cloración de agua residual con alta concentración de materia orgánica. Así también, se tomaron muestras en los canales de distribución en la zona de Tlahuelilpan y Tezontepec (Fotografías en Anexo 8), con el fin de comprobar la permanencia de los THMs en el canal.

Muestreos en campo, Valle del Mezquital (Hidalgo)

Como ya se mencionó el estudio de los THMs en la zona se realizó desde una perspectiva vertical y una espacial. Para estudiar la dinámica vertical se tomaron muestras de agua subterránea, que complementaron la información obtenida en la estación de lisímetros. Los puntos de muestreo de agua subterránea (de pozo, piezómetro y manantial) se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Coordenadas puntos de muestreo agua subterránea

Punto	Coordenada UTM
Tezontepec de Aldama	14 Q 473970.40 m E 2227134.15 m N
Tlahuelilpan, Centro	14 Q 475934.95 m E 2226063.90 m N
Tlahuelilpan, Las Palmas (Piezómetro)	14 Q 477162.97 m E 2225667.42 m N
Manantial Cerro Colorado	14 Q 472465.05 m E 2224780.48 m N

Para realizar el estudio de la dinámica espacial, se tomaron muestras en canales abiertos o canales de distribución de la zona los cuales se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Coordenadas puntos de muestreo agua de canales

Punto	Coordenada UTM
Tezontepec de Aldama	14 Q 473970.40 m E 2227134.15 m N
Alto Ajacuba	14 Q 479317.13 m E 2215879.35 m N
Aragón (Planta de bombeo combinada) *	14 Q 495035.39 m E 2149896.00 m N

*sitio de muestreo discontinuado por problemas de seguridad.

Una vez determinados los puntos de muestreo, se realizó el procedimiento descrito anteriormente para la toma y almacenamiento de las muestras para cada determinación experimental, seguido de los respectivos análisis de THMs, COT, SUVA y cloro residual.

7.2. Determinación de THMs

El procedimiento general empleado para la determinación de THMs en agua residual consiste en la extracción de los analitos de interés, empleando el muestreador de espacio de cabeza o headspace (HS) (Headspace Sampler 7694E Agilent) y el análisis por cromatografía de gases (CG) (Network GC System 6890N Agilent Technologies). La identificación y cuantificación de los compuestos se llevó a cabo utilizando estándares analíticos y realizando curvas de calibración (Noreña Barroso, 2018). En la Figura 9 se presenta un resumen del procedimiento del análisis cromatográfico.

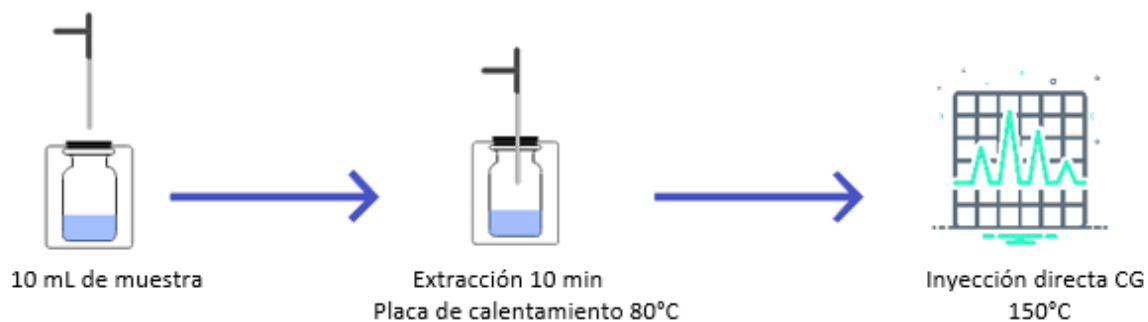


Figura 9. Esquema representativo análisis cromatográfico por muestreador tipo espacio de cabeza estático.

Para la determinación de los THMs, se elaboró una curva de calibración con disoluciones de estándares de 10 mL a distintas concentraciones (5, 10, 25, 50 y 75 ng/mL), por quintuplicado. Debido a la volatilidad de los compuestos estudiados, las disoluciones para la curva se deben utilizar frescas (preparadas el mismo día que se utilizarán). Dichas disoluciones de estándar se elaboraron a partir de soluciones madre adquiridas comercialmente a una concentración de 1000 ng/mL de los THMs en estudio. Para la presente investigación se obtuvieron dos curvas de calibración, una que contenía los 4 compuestos regulados internacionalmente y otra con 10 compuestos extras que podrían encontrarse en muestras de agua. En la tabla 7 se enumeran los THMs incluidos en el presente estudio, es importante señalar que los primeros 4 de la lista son los que se encuentran regulados en las normativas de agua para uso y consumo humano.

Tabla 7. THMs de estudio

1. Cloroformo	6. 1,1,1- tricloroetano	11. 1,1,1,2-tetracloroetano
2. Bromodiclorometano (BDCM)	7. tricloroetileno	12. 1,1,2,2-tetracloroetano
3. Dibromoclorometano (DBCM)	8. 1,2-dicloropropano	13. 1,2,3- tricloropropano
4. Bromoformo	9. 1,1,2-tricloroetano	14. 1,2- dicloroetano
5. 1,1-dicloroetano	10. tetracloroetileno	

El procedimiento realizado tanto para las muestras de agua residual como para las disoluciones de estándares fue el siguiente: se tomaron 10 mL de disolución o muestra, a temperatura ambiente y se colocaron en viales especiales con septa para espacio de cabeza. Posteriormente, se agitaron en Vortex durante 5 segundos y finalmente se ubicaron en el muestreador (Headspace Sampler 7694E Agilent). Los detalles de la programación de calentamiento, agitación y tiempo de equilibrio aplicadas a cada muestra se pueden consultar en el Anexo 1.

Una vez completado el programa para la adecuada volatilización de los analitos por el muestreador espacio de cabeza, el inyector se programó para tomar una alícuota de 2.0 μ L para cada muestra y proceder a su análisis en el cromatógrafo de gases (Network GC System 6890N Agilent Technologies), equipado con una columna capilar de sílice (SPB-624 de Supelco, 20 m de longitud, 0.18 mm de diámetro interno y 1.4 μ m de grosor de película) y un detector de captura de electrones, ideal para compuestos volátiles halogenados. Las condiciones cromatográficas empleadas en el presente estudio se resumen en la tabla 8.

Tabla 8. Condiciones cromatográficas

Temperatura inicial del horno	45°C
Rampa	Mantener 2 min, tasa de 4°C/min Temperatura final 200°C mantener 2.0 min
Tiempo de corrida: 44 minutos	Post corrida a 45°C
Gas acarreador	Helio
Flujo	0.8 mL/min
Temperatura de inyector	150°C
Temperatura del detector	240°C
Modo de inyección	Splitless

En las Figuras 10 y 11, se presentan los cromatogramas obtenidos de disoluciones que contenían una mezcla de los estándares utilizados para la determinación de THMs, con el objeto de mostrar la adecuada separación y resolución entre los picos cromatográficos de todos los analitos en estudio. Los cromatogramas de los estándares a concentraciones menores se pueden consultar en el Anexo 2.

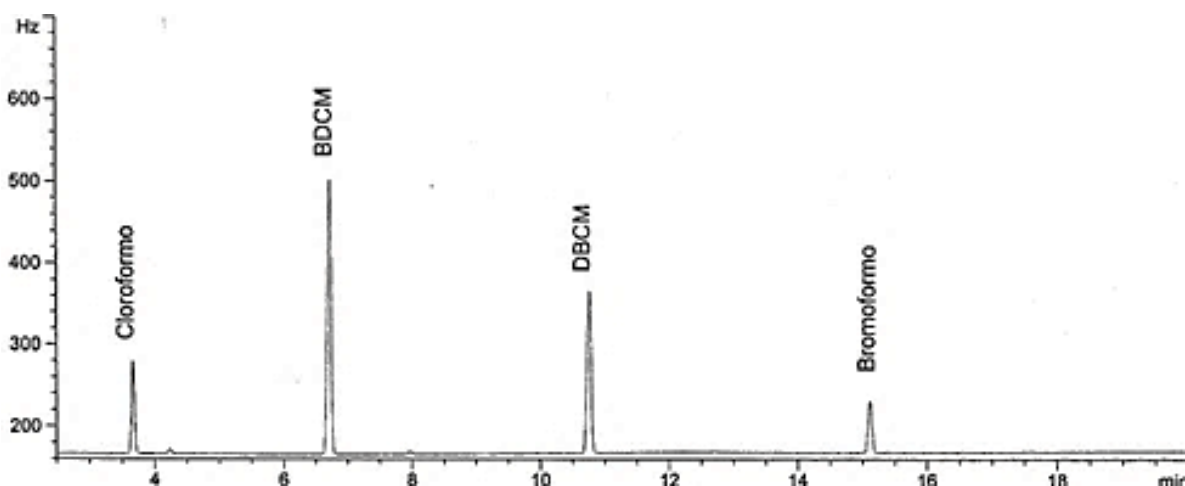


Figura 10. Cromatograma de una disolución que contiene una mezcla de estándar de 4 THMs (75ng/mL) regulados por normas internacionales

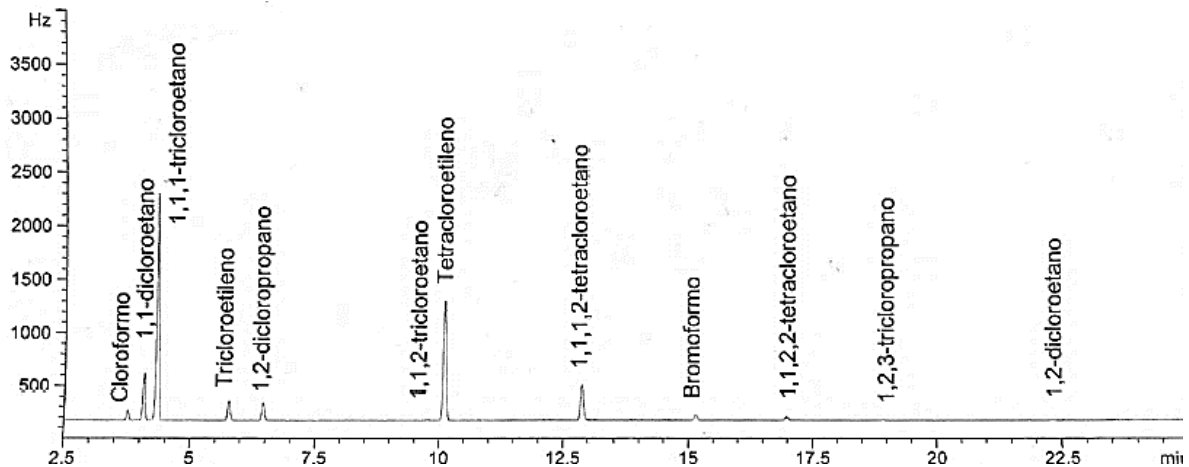


Figura 11. Cromatograma de una disolución que contiene una mezcla de estándar de 14 THMs (75ng/mL). Se observan señales para 12 compuestos que son los que eluyen en el rango de las concentraciones de trabajo

Se muestran a continuación los resultados del proceso de validación del método “Determinación de THMs”, que demuestran la confiabilidad de los resultados de las muestras analizadas. En el Anexo 9 se encuentra el detalle del proceso de validación. Los primeros parámetros determinados fueron la linealidad y la sensibilidad del método, ambos calculados a partir del estudio de la regresión lineal de las curvas de calibración. En la Tabla 9 se presentan los parámetros de la regresión lineal para cada compuesto.

Tabla 9. Linealidad estándares THMs en el intervalo de 5 a 75 ng/mL. La sensibilidad del método está calculada en función de la pendiente.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	R ²	Ecuación	Sensibilidad
Cloroformo	3.76	0.9934	$y = 4.6619x + 3.527$	4.7
1,1- dicloroetano	4.03	0.9967	$y = 19.753x + 71.074$	19.8
1,1,1-tricloroetano	4.33	0.9988	$y = 93.721x + 175.2$	93.7
Tricloroetileno	5.78	0.9977	$y = 8.9807x + 23.352$	8.9
1,2- dicloropropano	6.38	0.9975	$y = 8.535x + 23.813$	8.5
BDCM	6.76	0.9911	$y = 17.99x + 24.027$	18.0
Tetracloroetileno	10.05	0.9985	$y = 60.136x + 156.54$	60.1
DBCm	10.76	0.9907	$y = 11.605x + 9.3372$	11.6
1,1,2,2- tetracloroetano	12.9	0.9957	$y = 18.737x + 72.442$	18.7
Bromoformo	15.16	0.9912	$y = 3.6284x + 0.3757$	3.6
1,1,1,2- tetracloroetano	16.99	0.9994	$y = 2.0216x + 3.3722$	2.0

Para el intervalo de concentraciones utilizado, los compuestos 1,1,2-tricloroetano, 1,2,3-tricloropropano y 1,2- dicloroetano no presentan señales cromatográficas apreciables a concentraciones menores de 75 ng/mL por lo que no se tomaron en cuenta en la validación y no se presentan en la Tabla 9. Como se puede observar en dicha tabla todos los compuestos superaron el criterio de aceptación el cual menciona que se debe tener un $R^2 \geq 0.98$ (García et al., 2002). Se obtiene mayor sensibilidad para 1,1,1-tricloroetano y Tetracloroetileno, mientras que el método presente menor sensibilidad para detectar los compuestos: 1,1,1,2- tetracloroetano y bromoformo.

En la Tabla 10 se presentan los límites de detección y cuantificación para los cuatro compuestos regulados internacionalmente. Además, se realiza una comparación con los límites permisibles presentes en la Norma Oficial Mexicana 127.

Tabla 10. Límites de detección y cuantificación (ng/mL) del método utilizado para la determinación de los THMs regulados y una comparación con los límites permisibles.

Compuesto	C _{LD}	C _{LC}	Límites permisibles
Cloroformo	0.59	1.96	300
BDCM	0.67	2.25	60
DBCM	0.63	2.11	100
Bromoformo	0.56	1.85	100

Si bien estudios anteriores reportan límites de detección menores (LD de 0.03 a 0.5 ng/mL) (Pérez Pavón et al., 2008), los determinados en el presenta trabajo se consideran aceptables ya que están muy por debajo de los límites permisibles de estos compuestos en las normas oficiales para agua de uso y consumo humano (NOM-127-SSA1-2021, 2021).

La veracidad o recobro puede ser expresada cuantitativamente en términos de 'sesgo' (B. Magnusson and U. Örnemark, 2014). La Tabla 11 muestra los resultados para este parámetro.

Tabla 11. Recobro. THMs regulados (n=5), unidades ng/mL.

Concentración ng/mL	Concentración recuperada				% Recuperación			
	Cloroformo	BDCM	DBCM	Bromoformo	Cloroformo	BDCM	DBCM	Bromoformo
5	4.3	3.8	4.1	4.6	85.6	76.0	81.1	91.4
10	10.0	10.2	10.1	9.9	100.3	101.7	100.7	98.7
25	25.1	25.6	25.4	24.3	100.5	102.4	101.4	97.2
50	51.7	51.8	51.8	51.2	103.4	103.6	103.5	102.5
75	73.1	72.8	72.9	73.5	97.5	97.1	97.3	98.0

Por ser un método cromatográfico el criterio de aceptación de la veracidad como recobro se establece en un rango de 98 a 102% (García et al., 2002) y en la mayoría de los casos los resultados se encuentran bastante cerca de dicho rango por lo que son valores aceptables. El parámetro de precisión (Repetibilidad), se verificó realizando por quintuplicado las medidas de los 5 puntos de la curva de calibración obteniendo los datos presentados en la Tabla 12.

Tabla 12. Repetibilidad, THMs regulados

Concentración ng/mL	Desviación estándar				% CV			
	Cloroformo	BDCM	DBCM	Bromoformo	Cloroformo	BDCM	DBCM	Bromoformo
5	0.3	0.3	0.3	0.3	5.8	7.0	7.1	6.0
10	0.6	0.7	0.7	0.7	5.7	6.6	6.6	7.0
25	0.9	1.0	1.0	0.9	3.5	4.0	4.0	3.6
50	3.3	3.6	3.7	4.0	6.4	7.0	7.2	7.8
75	2.5	3.2	3.8	4.0	3.4	4.4	5.2	5.5

El criterio de aceptación menciona que el porcentaje del coeficiente de correlación (%CV) no debe ser mayor de 2% si el método es cromatográfico (García et al., 2002), por lo que vemos que este criterio no se cumple. Pero si comparamos estos resultados con estudios anteriores para la misma técnica en los que se obtuvieron %CV de 19.6 (Pérez Pavón et al., 2008), podemos corroborar que los %CV obtenidos en este estudio son menores, lo que significa que se tiene buena repetibilidad en el método.

7.3. Determinación SUVA₂₅₄

Para la determinación de las características de la materia orgánica disuelta se realizaron los procedimientos descritos a continuación.

- Determinación de la concentración de COD

Las muestras se filtraron a 0.45 μm , se tomaron 40 mL de la muestra filtrada y se transfirieron al vial correspondiente para el analizador de Carbono Orgánico Total (TOC, modelo Lotix, Teledyne Tekmar), se realizaron las respectivas mediciones usando la respuesta obtenida representada como carbono orgánico disuelto (COD) en mg/L.

- Determinación de aromaticidad de MOD (SUVA₂₅₄)

Para determinar la aromaticidad se empleó el SUVA₂₅₄, el cual se obtiene a través de la relación de la absorbancia ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm y el COD. Este parámetro se evaluó usando un espectrofotómetro UV/VIS (Varian Cary 50). Se tomaron aproximadamente 3 mL de la muestra filtrada y se colocaron en una celda de cuarzo de 1 cm, se tomó la respectiva medida para cada muestra, utilizando agua destilada como blanco. La absorbancia obtenida se sustituyó en la fórmula correspondiente para encontrar el valor de SUVA (Ecuación 3). Con respecto al valor de COD utilizado para el cálculo de la aromaticidad, se utilizó de manera equivalente el valor de COT, ya que este fue determinado después de realizar el proceso de filtración de las muestras, analizando únicamente materia orgánica disuelta.

Los parámetros de validación del método “Determinación de la concentración de COT” se encuentran en el Anexo 9. La validación se realizó tomando las concentraciones de 0, 1, 2, 5, 10, 15, 25, 50, 75 y 100 ppm a partir de una solución madre de una concentración de 1000 ppm de biftalato de potasio, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 13 y la Figura 12.

Tabla 13. Parámetros de validación, COT

Número de repeticiones	4	Límite de detección	1.80 ppm
Repetibilidad (%CV)	0.52		
Sensibilidad	226.66	Límite de cuantificación	5.47 ppm

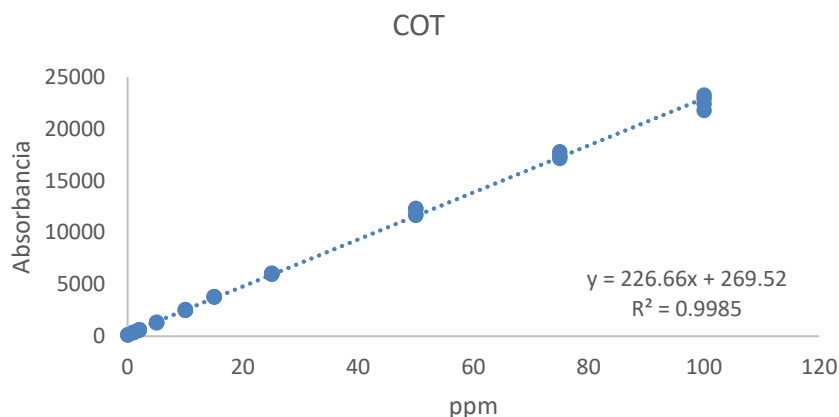


Figura 12. Linealidad del método para la determinación carbono orgánico disuelto

La Tabla 13 muestra que se cumple con los criterios de aceptación de la linealidad, ya que $R^2 \geq 0.98$. Así como, el %CV no debe ser mayor de 3% para el método espectrofotométrico empleado (García et al., 2002). Además, se señala que el método presenta un LD bajo.

7.4. Determinación de cloro residual

La determinación de cloro residual se realizó de acuerdo al método fotométrico basado en la transformación oxidativa de yoduro a yodo y posterior extracción en acetato de etilo en muestras de agua residuales sin previo tratamiento de éstas (March et al., 2004). Basado en los procedimientos descritos en: Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (American Public Health Association, 1992) y la Norma mexicana Calidad del agua-determinación de cloro total mediante método iodométrico (NORMA MEXICANA NMX-AA-100-1987, 1992). Los reactivos utilizados fueron: estándar de hipoclorito de sodio, tiosulfato de sodio, acetato de etilo, agua desionizada, yoduro de potasio 0.6 M, buffer ácido acético-acetato de sodio (pH= 4.8) 1.2 M.

En un embudo de separación de 50 mL se adicionaron 12 mL de muestra (para la curva de calibración, un volumen suficiente de agua y solución de cloro, ver anexos para cálculos), 1.0 mL de yoduro de potasio, 1.0 mL de buffer y luego se procedió a la extracción con 3.0 mL de acetato de etilo, agitando por 15 segundos y esperando 30 min para la separación de fases. Luego de transcurrido este tiempo se tomó la fase orgánica y se midió su absorbancia a 362 nm usando un espectrofotómetro UV/VIS (Varian Cary 50), utilizando acetato de etilo como blanco. Los resultados del proceso de validación del método se muestran en la Tabla 14 y la Figura 13. El procedimiento completo de la validación se puede consultar en el Anexo 9. El rango de trabajo del método fue de 0.0 a 0.32 mg/L. ya que a concentraciones mayores se pierde linealidad.

Tabla 14. Parámetros de validación, cloro residual.

Repeticiones	7	Límite de detección	0.035 mg/L
Repetibilidad (%CV)	2.33		
Sensibilidad	0.379	Límite de cuantificación	0.118 mg/L

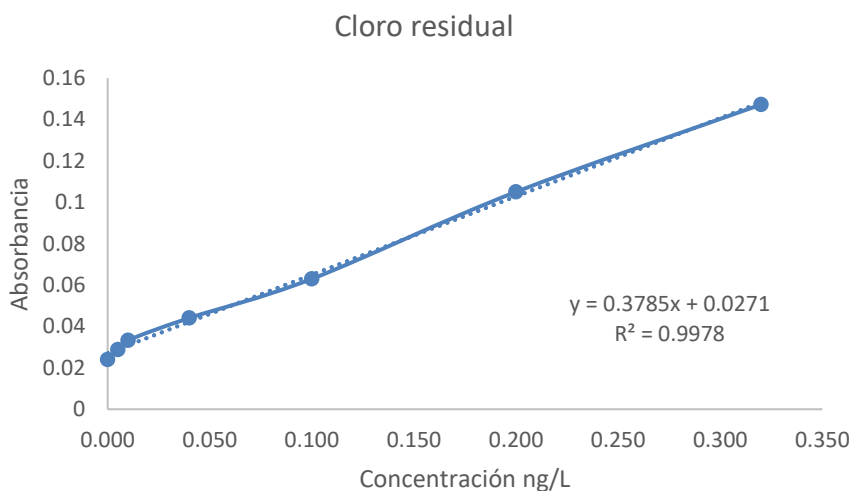


Figura 13. Linealidad del método para la determinación de cloro residual

Se cumple con el criterio de aceptación ya que $R^2 \geq 0.98$. El método tiene una sensibilidad de 0.379. La concentración mínima de analito que se puede detectar por este método es de 0.035 mg/L. Para métodos espectrofotométricos el %CV no debe ser mayor de 3%, por lo que se cumple con el criterio de aceptación establecido (García et al., 2002).

8. Resultados y discusión

Los resultados integrados tanto de THMs, cloro residual, COT y SUVA para las diferentes muestras, se encuentran en los siguientes apartados. Como se ha establecido, los parámetros fueron estudiados desde dos perspectivas: la dinámica vertical a través del perfil de suelo con la ayuda de los lisímetros y muestras de agua subterránea del Valle del Mezquital y la dinámica espacial en la zona a través de las muestras de campo de canales de distribución de agua residual de riego y muestras del influente y efluente de la PTAR de Atotonilco.

8.1. Dinámica vertical en suelo de los THMs

Para evaluar la dinámica vertical de los THMs y sus precursores se realizaron experimentos en columnas de suelo tanto de la estación de lisímetros como de agua subterránea (pozos, piezómetro y manantial) del Valle del Mezquital.

Se inicia con la descripción de los experimentos realizados en la estación de lisímetros, en donde el agua tratada y sin tratar que se utiliza para el riego, llega en pipas desde la PTAR en Hidalgo, hasta la estación de lisímetros en Ciudad de México, donde se almacena en tinacos para su uso posterior en el riego. Debido a labilidad de los THMs, se verificó su presencia y evolución durante su almacenamiento. Asimismo, se monitoreó el cloro residual y el COD, factores que influyen en la formación de los THMs. Como se puede observar en la Figura 14, el único THM encontrado en las muestras de agua residual tratada fue el cloroformo. Esto puede explicarse debido a procesos físicos como la agitación durante el traslado del agua de riego y/o la volatilidad de estos compuestos, que promueven una pérdida de estos.

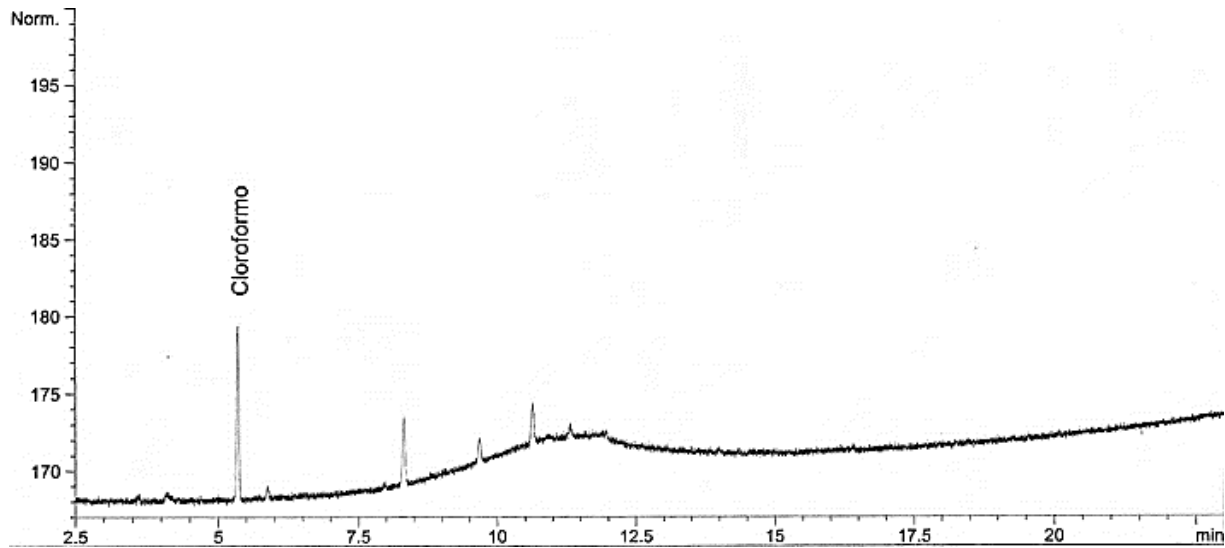


Figura 14. Cromatograma de muestra de agua residual tratada recién llegada a la estación de lisímetros.

En las muestras de agua sin tratar no se encontró ningún THM. Por lo tanto, los datos de THM totales corresponden únicamente a la concentración de cloroformo. Los resultados de las muestras de los tinacos de almacenamiento en el transcurso de los días, se pueden observar en la Tabla 15.

Tabla 15. Resultados tinacos de almacenamiento

Parámetro → Fecha	Agua tratada				Agua sin tratar			
	THMs totales (ng/mL)	Cloro residual (mg/L)	COT ppm	SUVA (L/mg.m)	THMs totales (ng/mL)	Cloro residual (mg/L)	COT ppm	SUVA (L/mg.m)
03/nov/2021	3.77	0.89	16.3	2.17	< LD	< LD	24.4	1.99
04/ nov/ 2021	4.43	0.79	14.4	2.38	< LD	< LD	21.5	2.14
05/nov/2021	2.86	0.69	14.3	2.15	< LD	0.11	22.1	2.14
06/ nov/ 2021	3.73	0.55	13.8	2.33	< LD	0.11	16.8	2.13

Se observa en el caso de la determinación de cloro residual, que solamente se encontró en las muestras del tinaco de agua tratada, y la concentración fue disminuyendo con el paso de los días, en este mismo lapso en el agua cruda se empezó a determinar pequeñas

cantidades de cloro residual, esto se puede deber a la gran cantidad de sustancias presentes en el agua sin tratar con las cuales el cloro estaba combinado y alcanzó su punto de quiebre, para luego encontrarse como cloro libre que ya pudo ser cuantificado (Lahora et al., 2019). Se observa una tendencia casi constante en el comportamiento de los otros tres parámetros, sin mostrar variaciones significativas con el paso de los días. Con respecto al análisis de aromaticidad del carbono orgánico disuelto en las muestras, se puede observar un comportamiento parecido entre los valores del agua tratada y el agua sin tratar. Sin embargo, el COT se presenta en mayor concentración en las muestras de agua residual sin tratar, en la cual no se tienen THMs detectados. La diferencia es un promedio de 5 ppm de COT más que el agua residual tratada, la disminución de COT en el agua tratada ocurre debido al proceso de tratamiento y cloración del agua que como subproducto forma THMs.

Además de las muestras de los tinacos de almacenamiento, se tomaron muestras de los lisímetros a distintas profundidades en los días siguientes al riego, como se describió en la Sección 7.1. Cabe mencionar que el volumen colectado en las cápsulas de succión en muchas ocasiones era insuficiente para realizar un análisis completo de la variación de los parámetros, por lo que en las tablas siguientes se observan espacios sin información debido a esta limitante.

Al realizar el análisis cromatográfico para determinar THMs en las muestras de la estación de lisímetros no se encontró señal alguna que demostrara la presencia de éstos en ninguna de las cápsulas de succión ni condición frontera de los lisímetros. Por ese motivo se presentan solamente los resultados de cloro residual, COT y SUVA para estas muestras. El riego se realizó el día 03 de noviembre del 2021, los días posteriores a este se realizaron muestreos para verificar la evolución de los parámetros mencionados, en la Tabla 16, 17 y 18 se muestran los resultados de las muestras tomadas de los lisímetros irrigados con agua residual tratada y posteriormente se realiza la comparación con los irrigados con agua residual sin tratar o cruda.

Tabla 16. Resultados de determinación de cloro residual (mg/L) en lisímetros irrigados con agua residual tratada. (CS 80: cápsula de succión a 80 cm de profundidad; CF: condición frontera; M: agua de mezcla. Y los espacios sin datos (---) indican que no se recolectó el volumen suficiente de muestra ese día.)

Fecha	Lisímetro 1			Lisímetro 3			Lisímetro 5		
	CS 80	CF	M	CS 80	CF	M	CS 80	CF	M
04/nov/ 2021	---	< LD	0.12	---	0.19	0.18	---	0.20	0.15
05/nov/ 2021	0.15	0.12	0.14	0.15	0.27	0.17	---	---	0.15
07/nov/ 2021	0.10	---	---	0.12	---	0.11	0.12	---	0.11
12/nov/ 2021	< LD	---	< LD	< LD	---	---	---	---	---

Tabla 17. Resultados SUVA (L/mg.m) en lisímetros irrigados con agua residual tratada. (CS 80: cápsula de succión a 80 cm de profundidad; CF: condición frontera; M: agua de mezcla. Y los espacios sin datos (---) indican que no se recolectó el volumen suficiente de muestra ese día.)

Fecha	Lisímetro 1			Lisímetro 3			Lisímetro 5		
	CS 80	CF	M	CS 80	CF	M	CS 80	CF	M
04/nov/ 2021	---	3.20	3.09	---	3.17	3.19	---	3.08	3.48
05/nov/ 2021	3.33	3.13	3.50	3.12	3.04	3.24	---	---	2.95
07/nov/ 2021	3.07	---	---	4.50	---	3.28	3.23	---	3.22
12/nov/ 2021	3.07	---	3.40	3.36	---	---	---	---	---

Tabla 18. Resultados COT (ppm) en lisímetros irrigados con agua residual tratada. (CS 80: cápsula de succión a 80 cm de profundidad; CF: condición frontera; M: agua de mezcla. Y los espacios sin datos (---) indican que no se recolectó el volumen suficiente de muestra ese día.)

Fecha	Lisímetro 1			Lisímetro 3			Lisímetro 5		
	CS 80	CF	M	CS 80	CF	M	CS 80	CF	M
04/nov/ 2021	---	10.7	11.4	---	9.7	10.7	---	12.5	10.2
05/nov/ 2021	10.2	11.8	9.00	12.4	10.6	10.0	---	---	10.3
07/nov/ 2021	7.6	---	---	6.9	---	9.7	13.8	---	10.3
12/nov/ 2021	7.7	---	10.1	9.3	---	---	---	---	---

Como se puede observar 8 días luego del riego el volumen de muestra disminuyó en los lisímetros por lo que para el día 12 de noviembre la muestra colectada fue menor que en

días anteriores. Para los lisímetros irrigados con agua residual tratada tanto el cloro residual como el SUVA tienen un comportamiento casi constante sin importar la profundidad. El cloro residual se mantiene en un intervalo de 0.11 a 0.27 mg/L, el COT promedia las 10.4 ppm y las características de la materia orgánica rondan un valor de SUVA de 3.3 lo que indica que la materia orgánica es una mezcla de materia hidrofóbica húmica y no húmica.

Las concentraciones de cloro residual en los lisímetros irrigados con agua tratada llegan a duplicar las concentraciones de los irrigados con agua sin tratar o cruda (Tabla 19), manteniéndose en el intervalo de 0.06 a 0.12 mg/L, por lo que se puede observar la influencia del cloro adicionado para el tratamiento del agua residual. En las Tablas 20 y 21 se presentan los resultados para SUVA y COT de las muestras tomadas de los lisímetros irrigados con agua residual sin tratar, se observa un SUVA promedio de 3.1, bastante similar al de las muestras de agua tratada. Las características generales de la materia orgánica del suelo no cambian ya sean suelos irrigados con agua tratada o no tratada. Al igual que el COT, ya que las muestras de los lisímetros irrigados con agua residual sin tratar tienen una concentración promedio de 10.1 ppm, que presenta un valor similar al promedio de 10.4 ppm de las muestras de los lisímetros irrigadas con agua residual tratada.

Tabla 19. Resultados de determinación de cloro residual (mg/L) en lisímetros irrigados con agua residual cruda. (CS 80: cápsula de succión a 80 cm de profundidad; CF: condición frontera; M: agua de mezcla. CS 50: cápsula de succión a 50 cm de profundidad Y los espacios sin datos (---) indican que no se recolectó el volumen suficiente de muestra ese día.).

Fecha	Lisímetro 2			Lisímetro 4			Lisímetro 6		
	CS 80	CF	M	CS 80	CF	M	CS 50	CS 80	M
04/nov/2021	---	0.06	0.07	---	0.07	0.07	---	---	0.07
05/nov/2021	0.09	0.11	0.09	0.09	---	0.10	---	---	0.09
07/nov/2021	0.10	0.08	0.08	0.07	---	0.08	0.10	0.12	0.09
12/nov/2021	---	---	---	< LD	---	< LD	---	< LD	< LD

Tabla 20. Resultados SUVA (L/mg.m) en lisímetros irrigados con agua residual cruda. (CS 80: cápsula de succión a 80 cm de profundidad; CF: condición frontera; M: agua de mezcla. CS 50: cápsula de succión a 50 cm de profundidad Y los espacios sin datos (---) indican que no se recolectó el volumen suficiente de muestra ese día.).

Fecha	Lisímetro 2			Lisímetro 4			Lisímetro 6		
	CS 80	CF	M	CS 80	CF	M	CS 50	CS 80	M
04/nov/2021	---	3.34	3.16	---	2.52	2.89	---	---	2.95
05/nov/2021	3.30	2.64	3.09	2.99	---	2.84	---	---	3.02
07/nov/2021	3.43	2.81	2.91	3.28	---	3.00	< LD	3.09	2.59
12/nov/2021	3.19	---	---	2.95	---	3.65	---	3.46	3.11

Tabla 21. Resultados COT (ppm) en lisímetros irrigados con agua residual cruda. (CS 80: cápsula de succión a 80 cm de profundidad; CF: condición frontera; M: agua de mezcla. CS 50: cápsula de succión a 50 cm de profundidad Y los espacios sin datos (---) indican que no se recolectó el volumen suficiente de muestra ese día.).

Fecha	Lisímetro 2			Lisímetro 4			Lisímetro 6		
	CS 80	CF	M	CS 80	CF	M	CS 50	CS 80	M
04/nov/2021	---	10.3	14.2	---	12.7	13.0	---	---	10.7
05/nov/2021	11.2	13.8	11.3	12.7	---	12.1	---	---	11.2
07/nov/2021	8.7	10.2	13.3	9.5	---	10.0	< LD	12.4	11.16
12/nov/2021	10.1	---	---	8.9	---	8.9	---	17.8	12.4

La mayor cantidad de cloro determinada fue en el lisímetro 3 con una concentración de 0.27 mg/L, mientras que la menor fue en el lisímetro 2 con 0.06 mg/L. Lo que es de esperarse por la adición de cloro en el tratamiento.

Al contrastar los tinacos de almacenamiento con el agua de mezcla, existe un aumento en los valores de SUVA en los últimos. Esto señala que la interacción del agua intersticial con los perfiles de suelo provoca un cambio en las características del carbono orgánico disuelto. Un valor de SUVA mayor a 3 indica que la materia orgánica predominante es la hidrofóbica y más aromática. Por el contrario, si es menor a 2 indica que el agua contiene componentes orgánicos biodegradables y por ende pueden ser eliminados fácilmente. Pocas muestras superaron el valor de SUVA de 4 lo que indicaría que esa materia orgánica tendría un nivel alto de aromaticidad y humificación. La concentración final y tipos de SPD

dependen de la materia orgánica disuelta sobre todo de las sustancias húmicas y los grupos fenólicos que tienen un alto potencial de formación de THM (Reyes, 2011). El lisímetro 4 permitió realizar un rastreo de cloro residual y SUVA a las distintas profundidades dando una idea del comportamiento de estos parámetros en la columna de suelo (ver Figura 15). A diferencia de los demás lisímetros de los cuales no se pudo coleccionar volumen de muestra suficiente.

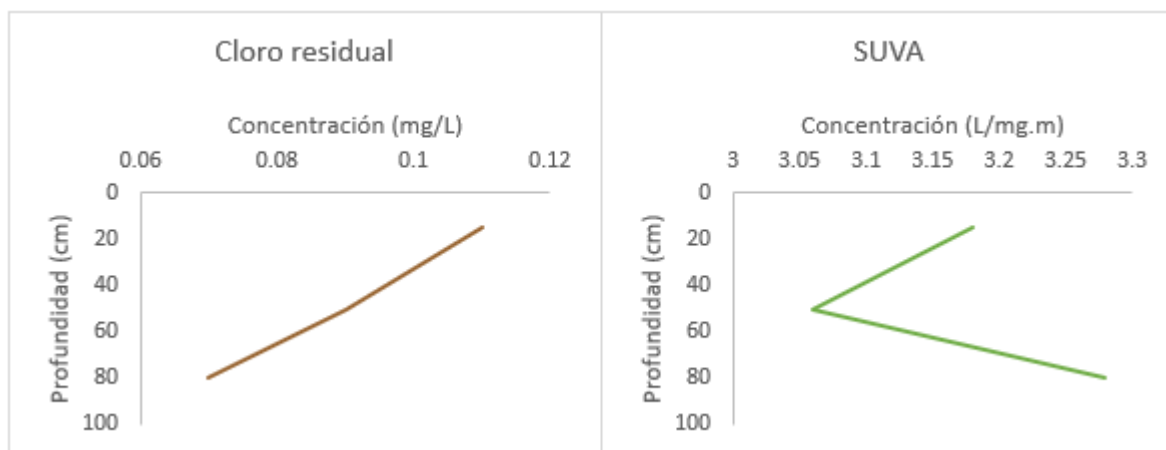


Figura 15. Comparación a profundidad parámetros. Lisímetro 4. a) cloro residual, b) SUVA

A pesar de la pequeña cantidad de muestra recolectada, en la Figura 15, se puede observar una tendencia a disminuir la concentración de cloro residual con la profundidad lo que podría deberse a su inestabilidad en la matriz ambiental. El promedio de COT para el lisímetro 4 es de 11 ppm y los valores de SUVA rondan el 3 lo que representaría características de una mezcla de materia hidrofóbica húmica e hidrofílica no-húmica, con una mayor demanda de cloro y mayor potencial de formación de THM; sin embargo, ya que no se forman THMs a través de la columna de suelo, esto puede indicar que no hay concentración suficiente de cloro residual para que se formen dichos compuestos; y como se observa en la Figura 16, existe una clara tendencia a la disminución de cloro residual hasta llegar bajo el límite de detección del método, a medida que transcurren los días al grado de no detectarse después del doceavo día. El monitoreo se pudo realizar con las muestras de mezcla de los lisímetros.

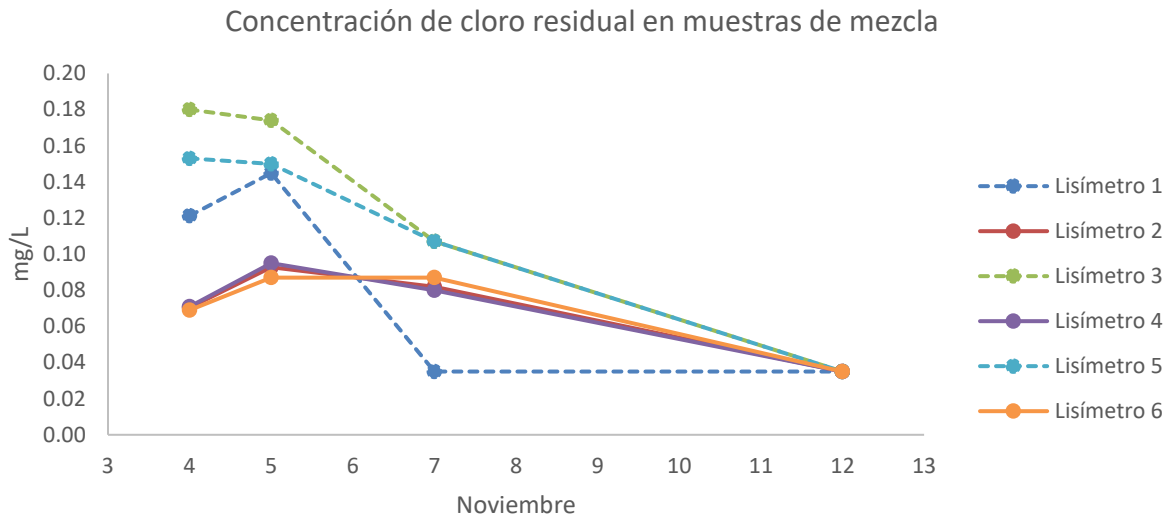


Figura 16. Variación del cloro residual con el paso de los días en muestras de mezcla de los lisímetros.

Para reforzar los resultados de los experimentos en la estación de lisímetros se analizaron muestras del Valle del Mezquital correspondientes a agua subterránea proveniente de pozos, piezómetro y agua de Manantial. Las cuales representan muestras que han experimentado interacción con la columna de suelo de manera similar a las muestras de la estación de lisímetros.

Como se observa en la tabla 22, solo se detectaron THMs por encima del límite de detección del método en las muestras tomadas en el manantial Cerro Colorado. En las demás muestras no se observaron señales correspondientes a ningún compuesto de estudio.

Tabla 22. THMs encontrados en muestras de agua subterránea del Valle del Mezquital. Los espacios vacíos (---) son debido a que en esa fecha no fue posible la recolección de muestra. <LD: bajo el límite de detección. <LC: bajo el límite de cuantificación.

Fecha	Manantial Cerro Colorado		Las Palmas (Tlahuelilpan)		Tezontepec de Aldama		Centro Tlahuelilpan	
	Compuesto	ng/mL	Compuesto	ng/mL	Compuesto	ng/mL	Compuesto	ng/mL
octubre 2021	1,1,1-tricloroetano	< LC						
	1,2-dicloropropano	6.38						
	1,2-dicloroetano	5.26						
	Tricloroetileno	< LC						
	Tetracloroetileno	15.72	< LD	< LD	---	---	---	---
	1,1,2,2-tetracloroetano	3.82						
	Bromoformo	4.17						
diciembre 2021	1,2- dicloropropano	< LC	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	1,2- dicloropropano	< LC	< LD	< LD	---	---	---	---
enero 2022	1,2- dicloropropano	< LC	< LD	< LD	---	---	---	---
marzo 2022	Tetracloroetileno	4.41	< LD	< LD	1,2- dicloropropano	< LC	< LD	< LD

Para un mejor análisis e interpretación de los datos se resumen en la Tabla 23 y 24 los THMs totales, cloro residual, COT y SUVA de las muestras de agua subterránea del Valle del Mezquital.

Tabla 23. Resumen análisis muestras agua subterránea Valle del Mezquital. Los espacios vacíos (---) son debido a que en esa fecha no fue posible la recolección de muestra. <LD: bajo el límite de detección. <LC: bajo el límite de cuantificación.

Fecha	Las Palmas (Tlahuelilpan)				Tezontepec de Aldama				Centro Tlahuelilpan			
	THM Tot.	Cloro (mg/L)	COT (ppm)	SUVA	THM Tot.	Cloro (mg/L)	COT (ppm)	SUVA	THM Tot.	Cloro (mg/L)	COT (ppm)	SUVA
octubre 2021	< LD	< LD	5.3	2.84	---	---	---	---	---	---	---	---
diciembre 2021	< LD	0.06	14.8	2.76	< LC	< LD	2.6	2.91	< LC	< LD	3.9	3.0
enero 2022	< LD	< LD	8.6	2.45	---	---	---	---	---	---	---	---
marzo 2022	< LD	< LD	8.5	1.27	< LD	< LD	2.7	1.91	< LC	< LD	4.1	2.32

Tabla 24. Resumen análisis muestra subterráneas, continuación Tabla 23 manantial Cerro Colorado. Los espacios vacíos (---) son debido a que en esa fecha no fue posible la recolección de muestra. <LD: bajo el límite de detección.

Fecha	Manantial Cerro Colorado			
	THM totales (ng/mL)	Cloro (mg/L)	COT (ppm)	SUVA
octubre 2021	41	0.31	2.9	2.89
diciembre 2021	< LD	0.05	3.1	1.70
enero 2022	< LD	< LD	2.9	2.88
marzo 2022	4.41	< LD	5.6	1.87

Es interesante notar que la muestra de octubre del 2021 de Cerro Colorado (Tabla 24) mostró una gran cantidad de THMs, lo cual no se repitió en ningún otro muestreo. Esto puede deberse a errores en el muestreo u otro factor no contemplado, dichas muestras son tomadas a escasos centímetros de la vertiente, por lo que podemos decir que la interacción con la atmósfera no es influyente. Además, en estas muestras se cuantificó mayor concentración de cloro residual, verificando que mayor concentración de este parámetro implica mayor potencial de formación de THMs, siempre y cuando existan las cantidad de materia orgánica adecuada. Sería adecuado establecer un muestreo sistemático en el punto, para darle un seguimiento a este comportamiento.

Al comparar los valores de COT de las muestras de campo del Valle del Mezquital con las de la estación de lisímetros se observan importantes diferencias, ya que el valor promedio de COT en la estación de lisímetros es de 10.3 ppm, mientras que, en las muestras de campo promedia un valor de 4.9 ppm, casi la mitad; esto indica que debido a que las muestras de agua de poro de la estación de lisímetros tienen menos interacción con la materia orgánica del suelo, el aporte de COT que prevalece es del agua residual de irrigación sobre el aporte de la materia orgánica de la columna de suelo, es por ello que se puede concluir que las muestras de campo (pozo, piezómetro y manantial), tienen menor concentración de carbono orgánico debido a que el suelo del Valle del Mezquital funciona como un filtro de los componentes del agua residual, incluso de la materia orgánica, y que la materia orgánica del suelo de la zona no contribuye en la formación de THMs debido a su bajo concentración en el agua de poro.

8.2. Dinámica espacial de los THMs en el Valle del Mezquital

El estudio de la dinámica espacial se llevó a cabo con muestras tomadas en el Valle del Mezquital, se presentan los resultados agrupados de acuerdo al flujo del agua en los canales de distribución, iniciando con las muestras que llegan desde la Ciudad de México,

tomadas a la entrada de la PTAR (antes de la cloración), muestras colectadas a la salida de la PTAR (luego del tratamiento) y muestras de agua de canales de irrigación de las parcelas, los cuales ya han recorrido un trayecto luego del proceso de cloración.

Es importante determinar el aporte de la adición de cloro durante el tratamiento de agua residual en la PTAR de Atotonilco, por lo que se seleccionaron como puntos de muestreo el influente y efluente de dicha planta. En la Tabla 25 se muestran los THMs encontrados en ambos puntos de muestreo de la PTAR; se observa una mayor concentración de THMs a la salida de la planta, como resultado de la interacción de la materia orgánica presente en el agua residual con el cloro adicionado para el tratamiento. El compuesto que predominó en todas las muestras colectadas es el cloroformo, aunque en concentraciones bajas, el cual estaba presente aún en las muestras antes del tratamiento. A pesar de que las muestras del efluente fueron tomadas dentro de la PTAR, inmediatamente a la salida del tratamiento secundario, ninguna tuvo concentraciones de THMs totales por encima de los valores de la NOM-127. Al realizar una comparación entre las concentraciones de THMs totales tanto en el influente como en el efluente, se observa un aumento en las concentraciones luego del proceso de cloración del agua residual.

Tabla 25. THMs encontrados PTAR. < LC: bajo el límite de cuantificación del método.

Fecha	Influente			Efluente		
	Compuesto	ng/mL	Totales (ng/mL)	Compuesto	ng/mL	Totales (ng/mL)
octubre 2021	Cloroformo	3.97	6.66	Cloroformo	6.09	8.99
	BDCM	< LC		BDCM	< LC	
	Tetracloroetileno	2.69		Tetracloroetileno	2.90	
diciembre 2021	Cloroformo	4.07	6.60	Cloroformo	7.24	8.89
	1,2- dicloroetano	0.95		1,2-dicloroetano	0.09	
	Tricloroetileno	1.19		BDCM	1.27	
	1,2- dicloropropano	0.39		1,2- dicloropropano	0.29	
enero 2022	Cloroformo	1.73	3.87	Cloroformo	9.60	9.60
	1,2- dicloropropano	2.14		1,2-dicloroetano	< LC	
				BDCM	< LC	
			1,2- dicloropropano	< LC		
marzo 2022	Cloroformo	1.89	2.77	Cloroformo	3.95	3.95
	Tricloroetileno	< LC		1,2-dicloroetano	< LC	
	1,2- dicloropropano	0.88		BDCM	< LC	
				1,2- dicloropropano	< LC	

Asimismo, a las muestras de la PTAR se les realizaron determinaciones de cloro residual,

COT y SUV. En la tabla 26 se comparan los valores obtenidos tanto en el efluente como el influente. En el efluente, como es de esperarse, las concentraciones de cloro residual y THMs totales son mayores. No se detectó cloro residual en las muestras a la entrada de la PTAR, a diferencia de la salida en donde la concentración de cloro residual ya era cuantificable. Por su parte la concentración de COT disminuye luego del tratamiento del agua residual; en estas muestras se puede observar una relación inversamente proporcional entre los THMs totales y el COT, es decir, esta disminución en la concentración de COT puede deberse a la interacción con el cloro adicionado, dando como resultado la formación de THMs. Las características de la materia orgánica parecen no experimentar cambios importantes al pasar por la PTAR, aunque la MOD del efluente presente mayor carácter aromático que la del influente.

Tabla 26. Concentración de THMs (ng/mL), cloro residual (mg/L), COT (ppm) y SUVA de las muestras de la PTAR.

Fecha	Influente				Efluente			
	THM totales	Cloro residual	COT	SUVA	THM totales	Cloro residual	COT	SUVA
octubre 2021	6.66	< LD	32.7	2.98	8.99	0.86	20.9	2.17
diciembre 2021	6.60	< LD	16.9	2.39	8.89	0.88	14.8	2.69
enero 2022	3.87	< LD	58.0	0.92	9.60	0.91	22.1	1.93
marzo 2022	2.77	< LD	62.0	0.72	3.95	0.89	15.9	2.03

El proceso de cloración del agua residual produce THMs, aunque en concentraciones muy bajas. Los THMs que se encuentran en el influente probablemente se formaron por el uso de agentes desinfectantes de cloro de uso doméstico e industrial que aumentaron debido a los protocolos de limpieza implementados para combatir la pandemia por COVID-19 y la materia orgánica que contiene normalmente el agua residual. Estudios realizados en otras plantas de tratamiento de aguas residuales reportan concentraciones de THMs inferiores a 20 mg/L (Zhang & Minear, 2006). Las concentraciones bajas de THMs en agua residual también se podrían explicar por el amonio presente en la misma, que evita que el cloro reaccione con la materia orgánica impidiendo la formación de estas sustancias. Esto es muy importante ya que es más común que se formen THMs en el agua potable donde son más peligrosos, ya que esta agua contiene menor concentración de amonio que las

residuales tratadas, donde la presencia de THMs es menor (Zhang & Minear, 2006).

A diferencia de las muestras de la PTAR, en las muestras de canales de distribución de agua de riego se encontró una menor diversidad de THMs, así como menores concentraciones como se puede observar en la Tabla 27. Factores ambientales como la exposición solar o el movimiento del agua en los canales puede influir en la volatilidad de estos compuestos. Se debe considerar que la vida media de los THMs disminuye con el aumento de la temperatura, llegando a ser de hasta 1.5 días a 25°C en condiciones de laboratorio (Reyes, 2011).

Tabla 27. THMs encontrados en muestras de agua cruda de canales de distribución del Valle del Mezquital. Los espacios vacíos (---) son debido a que en esa fecha no fue posible la recolección de muestra.

Fecha	Alto Ajacuba		Tezontepec de Aldama		Aragón	
	Compuesto	ng/mL	Compuesto	ng/mL	Compuesto	ng/mL
octubre 2021	Cloroformo	< LD	---	---	Cloroformo	< LD
	Tetracloroetileno	3.18				
diciembre 2021	Cloroformo	4.85	1,1,1- tricloroetano	< LD	Cloroformo	5.34
	1,2- dicloropropano	0.24			Tricloroetileno	2.90
					1,2- dicloropropano	0.33
enero 2022	1,2- dicloropropano	< LD	---	---	---	---
marzo 2022	Cloroformo	2.40	Cloroformo	2.52	---	---
	1,2- dicloropropano	< LD	1,2- dicloropropano	< LD		

En las muestras de los canales de distribución de aguas residuales se puede establecer una comparación entre parámetros con los puntos de muestreo de Alto Ajacuba y Tezontepec de Aldama, los cuales se presentan en la Tabla 28.

Tabla 28. Resumen análisis muestras agua cruda de canales del Valle del Mezquital. Los espacios vacíos (---) son debido a que en esa fecha no fue posible la recolección de muestra. THMs totales (ng/mL), Cloro residual (mg/L), COT (ppm) y SUVA.

Fecha	Alto Ajacuba				Tezontepec de Aldama			
	THM totales	Cloro residual	COT	SUVA	THM totales	Cloro residual	COT	SUVA
octubre 2021	3.18	0.16	42.4	1.19	---	---	---	---
diciembre 2021	5.09	0.11	14.5	2.90	< LD	< LD	21.3	2.19
enero 2022	< LD	0.07	55.5	1.04	---	---	---	---
marzo 2022	2.4	0.05	41.2	1.00	2.52	< LD	19.6	1.68

Las muestras de los canales abiertos como las de Alto Ajacuba presentan en todos los

muestreos concentraciones detectables de cloro residual, como se muestra en la Tabla 28. Este comportamiento se explica debido a su mayor cercanía a la PTAR con respecto a los demás puntos de muestreo, en los que la distancia recorrida por el agua residual provoca la disminución en la concentración de cloro residual y THMs. Además, la presencia de metales de transición como níquel, cobre, hierro, manganeso y cobalto, tienen un efecto catalítico en el proceso de descomposición del hipoclorito (se recomienda el uso de hipoclorito como agente desinfectante en aguas con concentración total de metales menor a 1 mg/L) (Lahora et al., 2019). Estudios de metales en la zona determinaron que el plomo y níquel quedan retenidos en el suelo con el paso de los años (Cornejo Oviedo et al., 2012). En el agua residual de riego del Valle del Mezquital, se han realizado estudios para cadmio, níquel y plomo, cuyas concentraciones totales no sobrepasan 1 mg/L (Vázquez Alarcón et al., 2001), para los demás metales aún no se cuenta con información.

En el caso de las muestras tomadas en el Valle del Mezquital, solamente se obtuvo presencia importante de cloro residual en el efluente de la PTAR y en el canal de Alto Ajacuba, en los demás sitios de muestreo, la concentración de cloro se encuentra por debajo del límite de detección del método. Las muestras con mayor cantidad de COT son las de los canales abiertos de distribución con un promedio de 30.3 ppm, tres veces más que las encontradas en la estación de lisímetros con 10.3 ppm, mientras que las muestras de agua subterránea tienen un promedio de 4.9 ppm. Estos datos nos indican que la mayor contribución de COT de todas las muestras de este estudio proviene del agua residual y no de la columna de suelo. Por su parte, los valores más bajos de SUVA (entre 1.5 a 2.0) son observados en las muestras de los canales de riego, lo que representa una materia orgánica de baja aromaticidad. Las muestras de agua subterránea del Valle del Mezquital tienen valores de SUVA más altos (entre 2.3 a 2.7) lo que implica una materia orgánica de una mayor aromaticidad probablemente por la aportación de sustancias húmicas de los suelos (COD más aromático), y las muestras de la estación de lisímetros presentan un SUVA entre 3.1 y 3.3.

9. Conclusiones

- El presente estudio permite establecer que el tratamiento del agua residual contribuye a la formación de THMs, ya que se observa mayor concentración de estos compuestos en el efluente (promedio de 7.9 ng/mL) de la planta de tratamiento de Atotonilco que en el influente (promedio de 5.0 ng/mL). De la misma manera, la cantidad de cloro residual en el influente se encontró fuera del límite de detección del método y se incrementó a un valor de 0.89 mg/L a la salida de la PTAR. Con respecto a la concentración de COT, se observó una disminución en la concentración de 42.0 a 18.4 ppm luego del tratamiento y presentando un mayor carácter aromático. El incremento de THMs después del tratamiento de cloración del agua residual, es un comportamiento esperado, debido a la alta presencia de materia orgánica.
- Con respecto a la presencia de THMs en la estación de lisímetros, estos no se detectaron a las diferentes profundidades de los perfiles de suelos a pesar de que sí se detectó cloroformo en el agua residual tratada de irrigación. Lo anterior permite evidenciar que las condiciones en el suelo no favorecen su formación en el agua de poro, al contrario, la cantidad presente en la irrigación no percola hasta el subsuelo.
- Las muestras de agua superficial (PTAR y canales de distribución), presentan 6 veces mayor concentración de carbono orgánico total que las muestras de agua subterránea (lisímetros, piezómetro, pozos y manantial). Por lo que el carbono orgánico que se cuantifica percibe mayor aporte del agua residual que de la columna de suelo.
- Considerando las muestras de los lisímetros de profundidad intermedia entre los canales superficiales y los pozos subterráneos, es posible describir un gradiente descendente en la concentración de COT de menor a mayor profundidad en la columna del suelo del Valle del Mezquital. En la medida que aumenta el tiempo de interacción del agua residual con el suelo se favorece la retención de la materia orgánica. Además, las bajas concentraciones de materia orgánica disuelta en el agua de poro no contribuyen a la formación de THMs.

- Los canales de riego presentan materia orgánica con baja aromaticidad, representado por valores de SUVA entre 1.5 -2.0. Las muestras de agua subterránea del Valle del Mezquital tienen valores de SUVA más altos (entre 2.3 a 2.7), lo que implica presencia de materia orgánica de mayor aromaticidad probablemente por la aportación de sustancias húmicas del suelo (COD más aromático). A pesar de que la formación de THMs está favorecida en la presencia de materia orgánica aromática, la baja concentración de COT y cloro residual no permite la formación de dichos contaminantes.
- Existen diferencias significativas entre la dinámica vertical (columna de suelo) y la dinámica espacial (canales de distribución) del agua residual del Valle del Mezquital referido a la cantidad y concentración de THMs, ya que no se encuentran THMs presentes en las muestras de agua de poro de la columna de suelo, sin embargo, sí se encuentran en las muestras de canales de agua residual, sobre todo en las muestras de la PTAR.
- No existen indicios que prueben que los THMs se forman al interaccionar el cloro del agua residual tratada con la materia orgánica disuelta en el agua de poro. Si bien es cierto que los THMs son formados durante el proceso de cloración del agua residual, la alta volatilidad de estos no permite que lleguen hasta el subsuelo, perdiéndose en el flujo de los canales de irrigación debido a su movimiento y exposición solar que aumenta la temperatura del agua.
- Con respecto a las muestras de agua subterránea que abastecen a las comunidades de la zona, ninguna de las muestras superó los límites de la norma de THMs en agua de consumo humano (Norma oficial mexicana-127).
- Debido a la alta reactividad del cloro como un agente oxidante fuerte, este reacciona con la diversidad de metales, compuestos inorgánicos y orgánicos presentes en el agua, la disponibilidad de este para formar THMs es reducida. La formación de THMs ocurre hasta que el cloro alcanza un “punto de quiebre” en el que el cloro residual ya se encuentra disponible para interaccionar con la materia orgánica y formar THMs.

Anexos

Anexo 1. Parámetros programados en el Software del muestreador Espacio de Cabeza estático.

Tabla 29. Zonas de Temperatura, HS

Vial	80°C
Loop	100°C
Línea de transferencia	110°C

Tabla 30. Tiempo de eventos, HS

Tiempo de ciclo	44 min
Tiempo equilibrio del vial	10 min
Tiempo de presurización	0.20 min
Tiempo de llenado del Loop	0.15 min
Tiempo de equilibrio del Loop	0.20 min
Tiempo de inyección	1 min

Tabla 31. Parámetros del vial. HS

Primer Vial	1
Último Vial	12
Agitación	Alta
Tiempo	5 min

Anexo 2. Cromatogramas THMs, blanco y estándares.

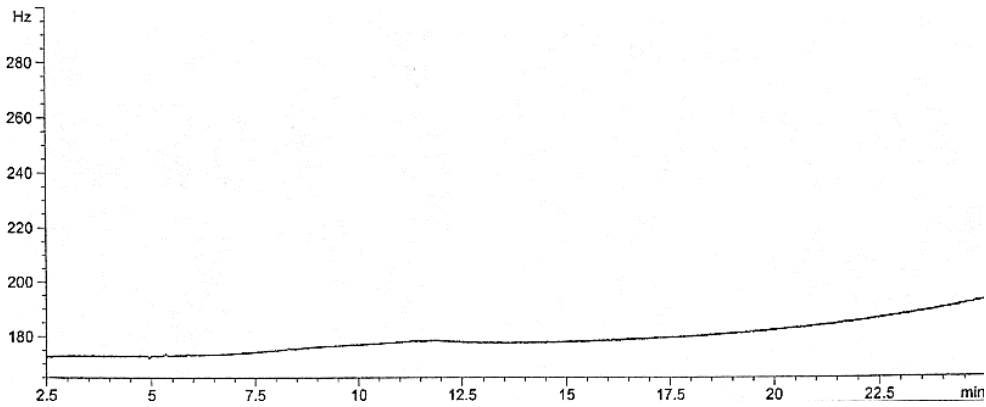


Figura 17. Cromatograma del blanco, metanol.

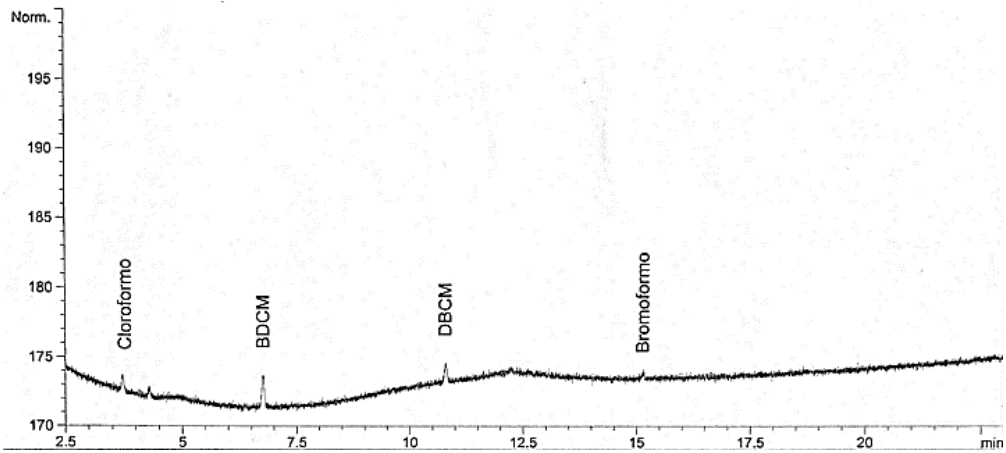


Figura 18. Cromatograma curva de calibración 0.5 ng/mL

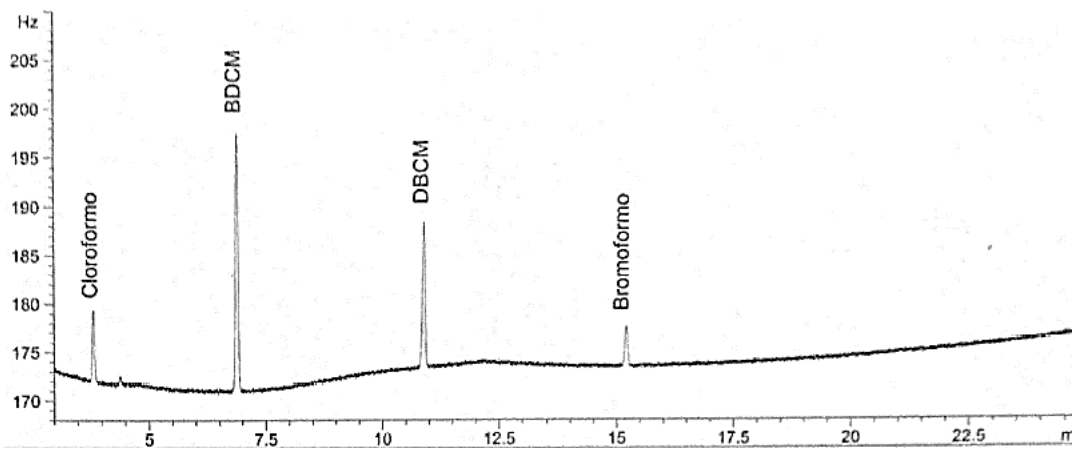


Figura 19. Cromatograma curva de calibración 5.0 ng/mL

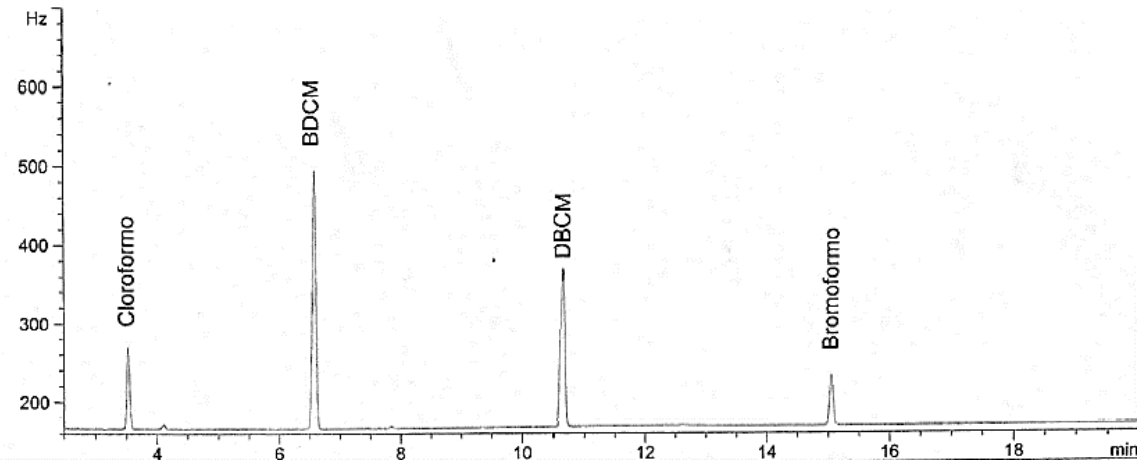


Figura 20. Cromatograma curva de calibración 75.0 ng/mL

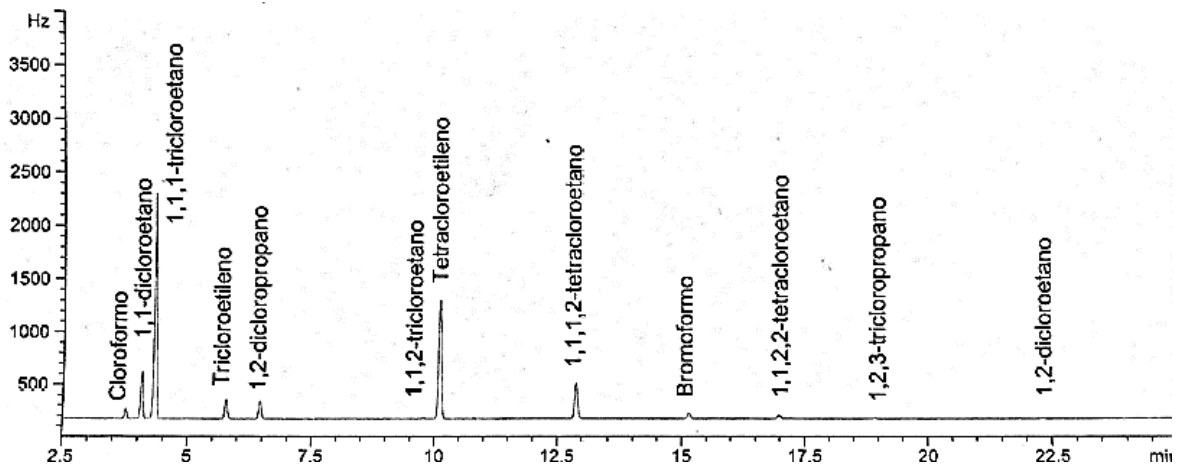


Figura 21. Cromatograma curva de calibración, 12 compuestos a 75.0 ng/mL

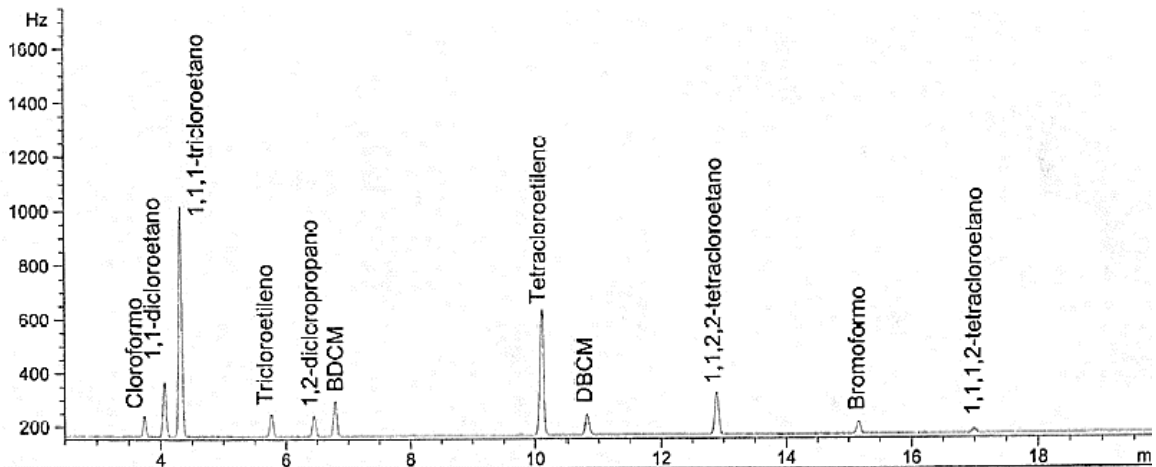


Figura 22. Cromatograma curva de calibración, mezcla estándares a 25.0 ng/mL

Anexo 3. Cromatogramas THMs, Estación de lisímetros

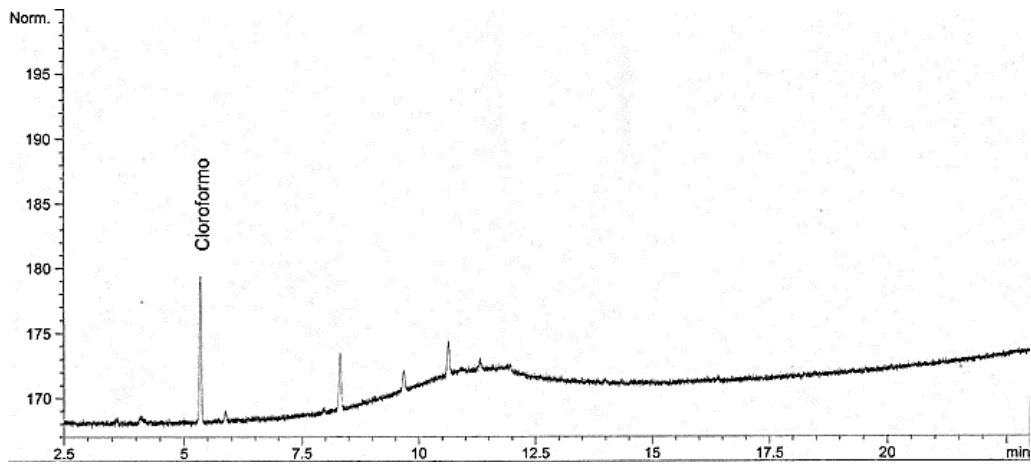


Figura 23. Muestra tomada de la pipa de agua tratada cuando llegó a la estación de lisímetros

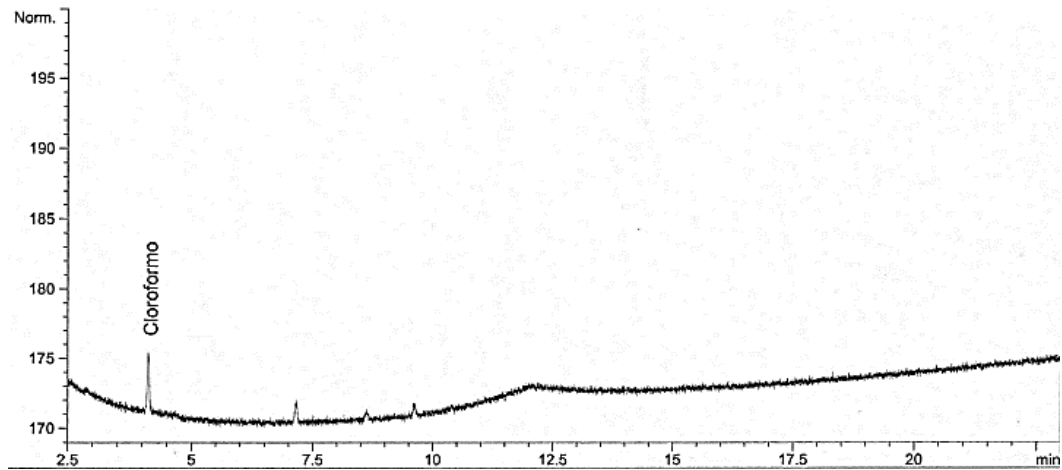


Figura 24. Muestra tomada del tinaco de agua tratada luego de 48 horas de almacenamiento

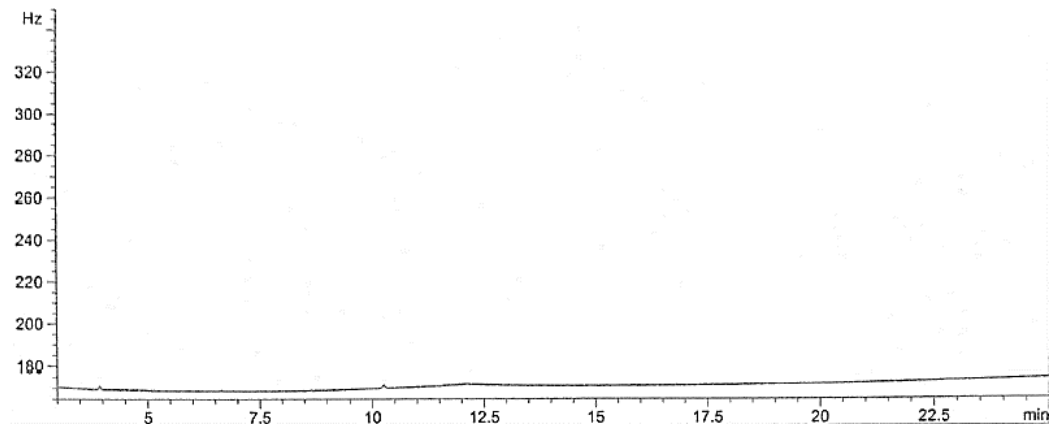


Figura 25. Muestra tomada de la pipa de agua cruda cuando llegó a la estación de lisímetros

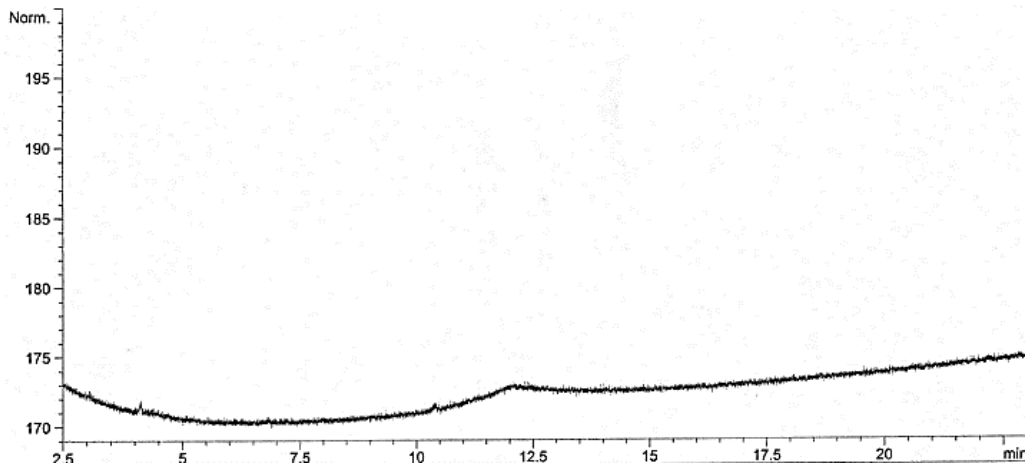


Figura 26. Muestra tomada del tinaco de agua cruda luego de ser vertida para almacenar

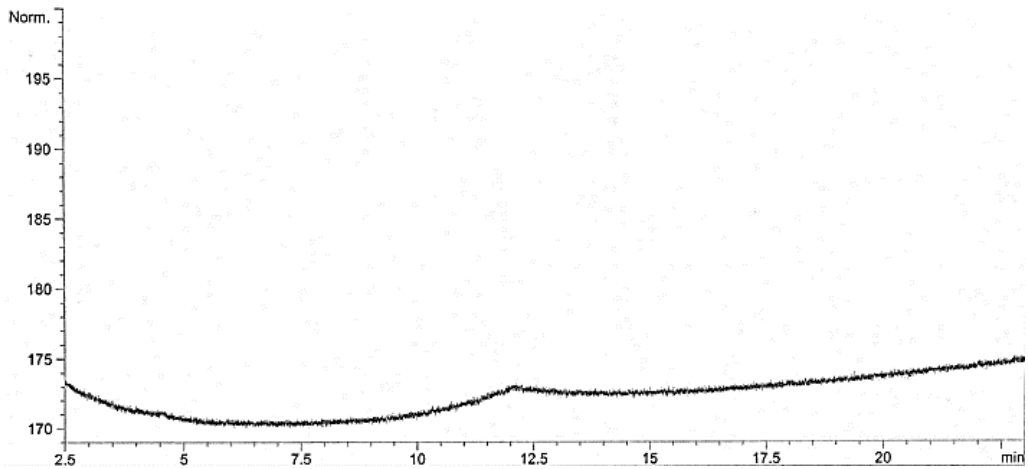


Figura 27. Lisímetro 4, condición frontera. 24 horas luego del riego

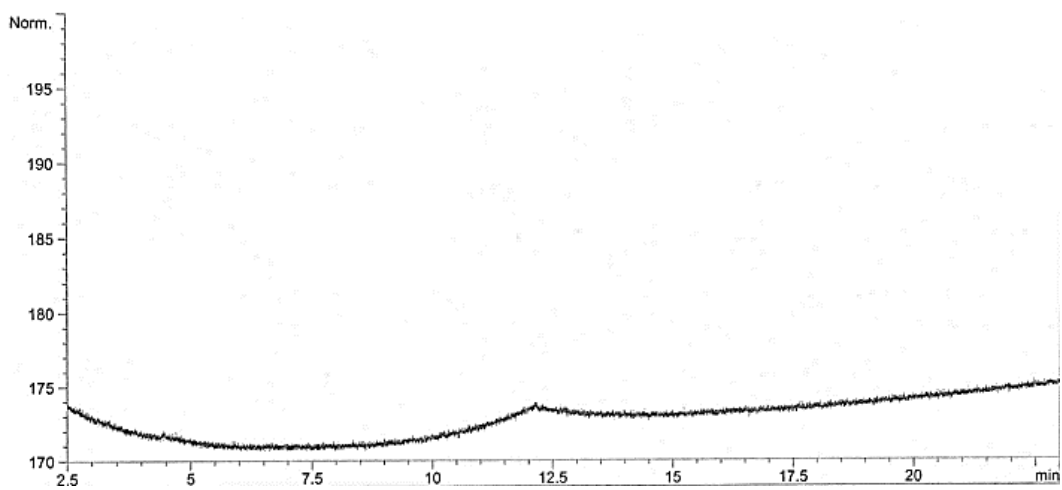


Figura 28. Lisímetro 4, mezcla. 48 horas luego del riego

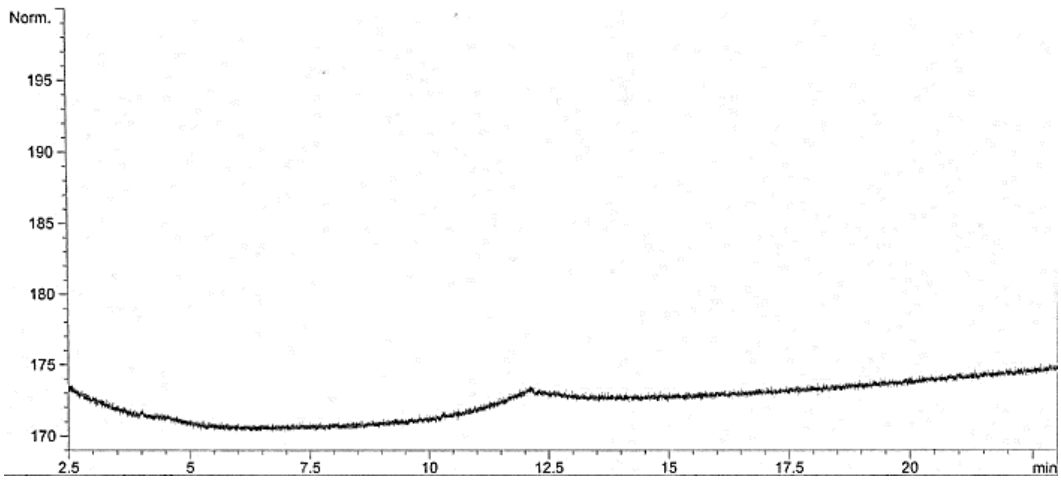


Figura 29. Lisímetro 4, cápsula de succión 15 cm profundidad. 72 horas luego del riego

Anexo 4. Cromatogramas THMs muestras de campo, agua subterránea Valle del Mezquital

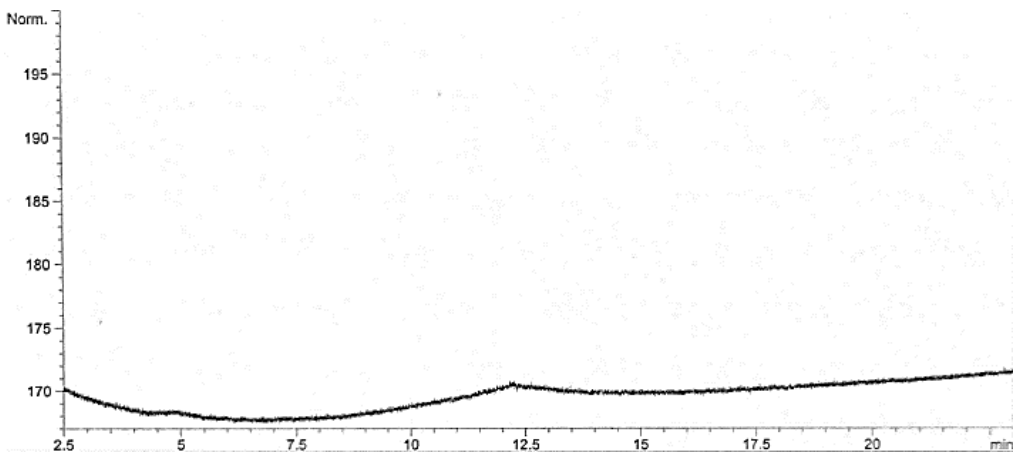


Figura 30. Muestra tomada de piezómetro en Tlahuelilpan

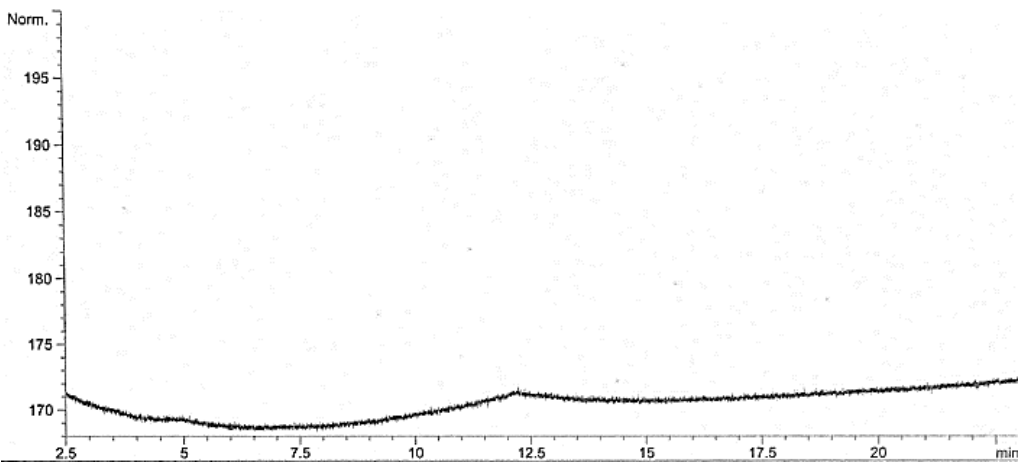


Figura 31. Muestra tomada de pozo Tlahuelilpan centro

Anexo 5. Cromatogramas THMs muestras de campo, agua cruda canales de distribución del Valle del Mezquital

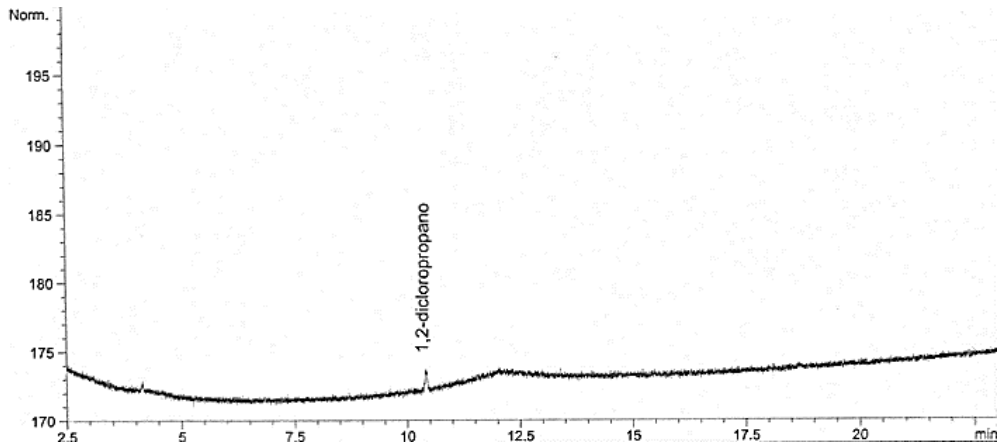


Figura 32. Muestra tomada de canal Alto Ajacuba

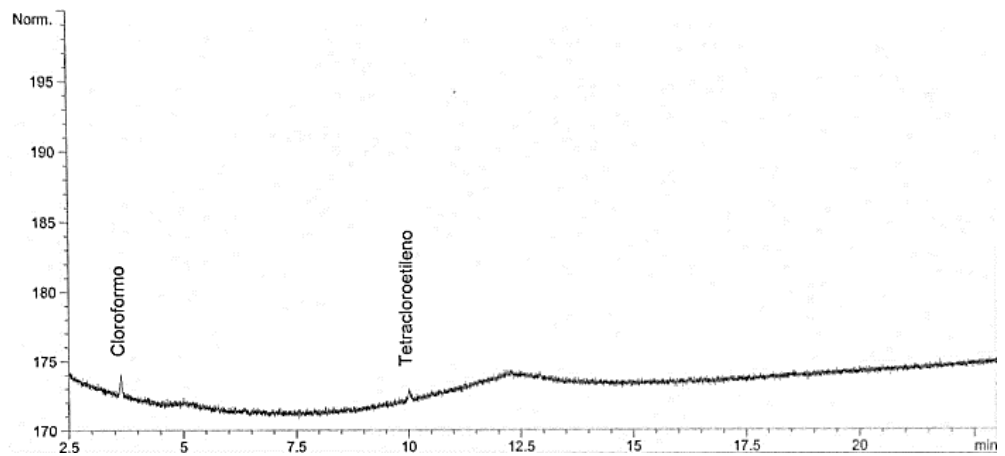


Figura 33. Muestra tomada de canal Tezontepec de Aldama (Casillas)

Anexo 6. Cromatogramas THMs muestras PTAR

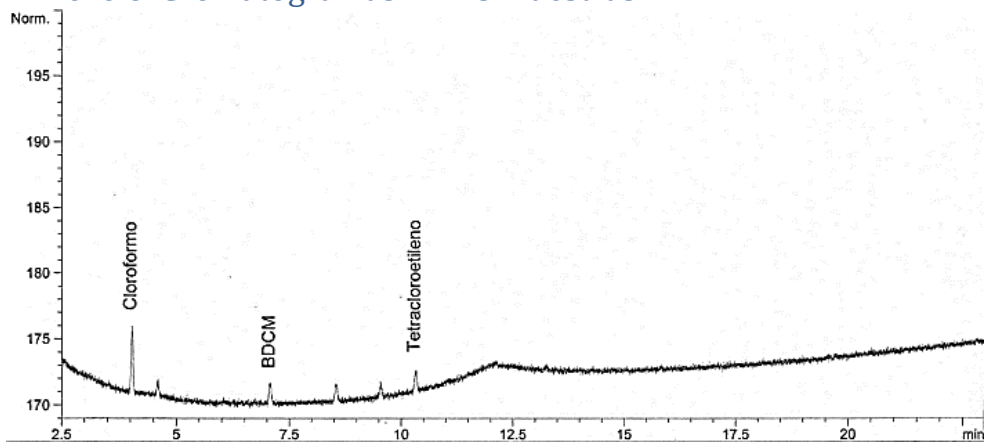


Figura 34. Influyente PTAR, octubre 2021

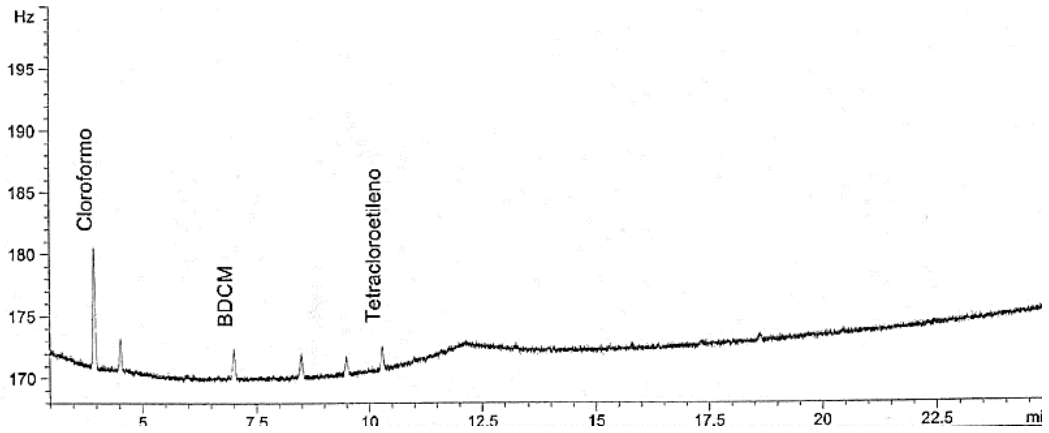


Figura 35. Efluente PTAR, octubre 2021

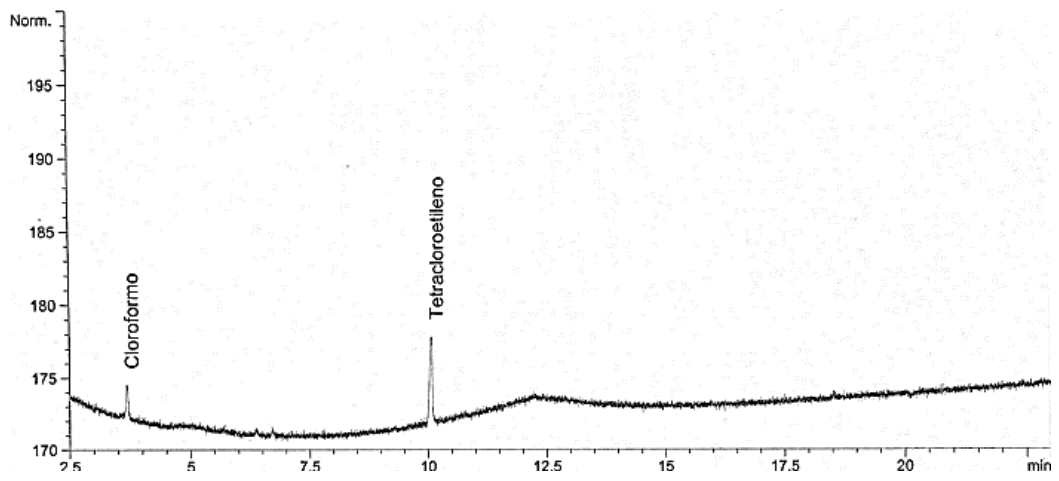


Figura 36. Influyente PTAR, marzo 2022

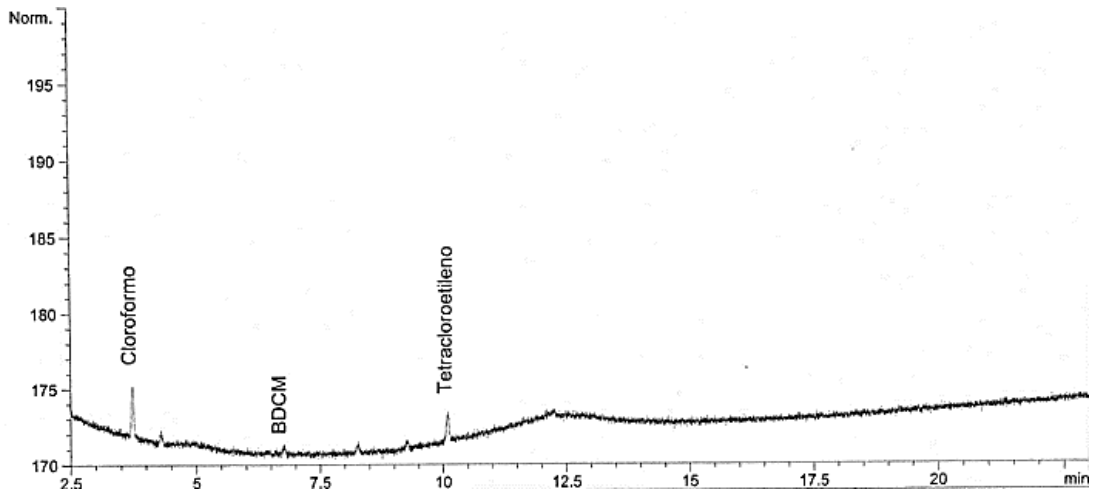


Figura 37. Efluente PTAR, marzo 2022

Anexo 7. Fotografías toma de muestras y riego de lisímetros

Fotografías externas de la parte superior de los lisímetros antes y después de la siembra de alfalfa.



Fotografía 1. Riego en febrero 2021



Fotografía 2. Riego en octubre 2021



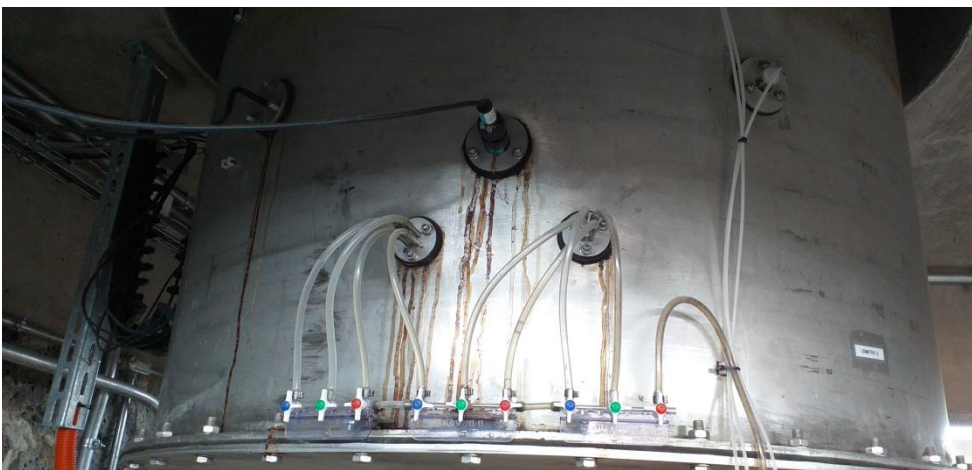
Fotografía 3 y 4. Riego 22 de febrero y octubre 2021



Fotografía 5. Lisímetros desde la parte interior



Fotografía 6 y 7. Panel de control de lisímetros



Fotografía 8. Cápsulas de succión a 15, 50 y 80 centímetros de profundidad



Fotografía 9 y 10. Sensores y ubicación de las cápsulas de succión



Fotografía 11 y 12. Frascos de recepción de cápsulas de succión y condición frontera.



Fotografía 13. Frascos donde se recolecta el agua intersticial a las diferentes profundidades.

Anexo 8. Fotografías canales de distribución, Valle del Mezquital



Fotografías 14 y 15. Puntos de muestreo: Canal de Alto Ajacuba y Casillas respectivamente



Fotografías 16 y 17. Manantial Cerro Colorado.



Fotografías 18 y 19. Canales del Valle del Mezquital. Hidalgo

Anexo 9. Validación de métodos analíticos

La validación de un método analítico es una evaluación sistemática, que permite establecer la consistencia, confiabilidad y reproducibilidad de los resultados obtenidos a partir de un proceso analítico. Validar es confirmar mediante el suministro de evidencias objetivas que se han cumplido los requisitos del método para una utilización o aplicación específica prevista (NMX-CH-152-IMNC, 2005).

Para el cálculo y la evaluación de los parámetros de validación se utilizaron las fórmulas y los criterios de aceptación de los documentos: Guía de validación de métodos analíticos (García et al., 2002), NORMA MEXICANA “Análisis De Agua – Criterios Generales Para El Control De La Calidad De Resultados Analíticos” (NMX-AA-115-SCFI-2015, 2015) y la Guía Eurachem: La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos (B. Magnusson and U. Örnemark, 2014). En un proceso de validación se evalúan ciertos parámetros de desempeño como, por ejemplo:

Linealidad y sensibilidad

La linealidad es la habilidad para asegurar que los resultados obtenidos directamente o por medio de una transformación matemática definida, son proporcionales a la concentración del analito, dentro de un intervalo determinado (García et al., 2002). Para

los tres métodos implementados en este proyecto la linealidad fue evaluada mediante la construcción de curva de calibración a partir de estándares que abarca un intervalo de concentraciones.

La sensibilidad es la variación de la respuesta del instrumento que corresponde a una variación de la magnitud medida (por ejemplo, una concentración de analito), es decir, el gradiente de la curva de respuesta (B. Magnusson and U. Örnemark, 2014). Se expresa como la pendiente de la ecuación de la línea recta de la curva de calibración para cada uno de los compuestos.

Precisión (repetibilidad, reproducibilidad)

Grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes porciones de una muestra homogénea del producto o de una referencia (García et al., 2002).

El procedimiento para evaluar la precisión se basó en elegir una concentración determinada y realizar medidas repetidas de dicha concentración, posteriormente calcular el coeficiente de variación (CV) y considerar que para métodos espectrofotométricos el porcentaje del coeficiente de variación no debe ser mayor de 3%, y si el método es cromatográfico, el criterio de aceptación es que no debe ser mayor de 2% (García et al., 2002). Para cloro residual, se realizaron las medidas por sextuplicado de la concentración de trabajo de 0.08 mg Cl₂ /L; en el caso del TOC, se realizaron las medidas de la concentración de trabajo de 15 ppm y se repitió en cuatro ocasiones; con excepción de la determinación de THMs para la cual se realizaron por quintuplicado las medidas de los 5 puntos de la curva (5-75 ng/mL).

Límite de detección y cuantificación

El límite de detección es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no cuantificada bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método. Y el límite de cuantificación se refiere a una concentración del

mensurando que razonablemente se puede determinar con un nivel aceptable de exactitud y precisión (NMX-AA-115-SCFI-2015, 2015). Los límites de detección y cuantificación para la determinación de THMs y TOC se calcularon a partir de la ecuación de la línea recta para las concentraciones menores de 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 ng/mL en el caso de THMs y 0, 1, 2 y 5 ppm para TOC de las siguientes maneras:

Límite de detección/sensibilidad

La sensibilidad del método se puede integrar dentro del límite de detección de la siguiente manera:

$$C_{LD} = 3.3S_b/m \quad \text{Ecuación 6}$$

Límite de cuantificación

$$C_{LC} = 10S_b/m \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

C_{LD} : es la concentración límite a detectar

C_{LC} : es la concentración límite a cuantificar

S_b : es la desviación estándar de medidas repetidas de concentración baja

m : es la pendiente de la ecuación de la recta a bajas concentraciones.

Para la determinación de cloro residual se calcularon a partir de la respuesta del equipo a siete repeticiones de blancos, los cuales fueron calculados como se muestra a continuación:

$$LD = \text{promedio} + (3 \times \text{desviación estándar}) \quad \text{Ecuación 8}$$

$$LC = \text{promedio} + (10 \times \text{desviación estándar}) \quad \text{Ecuación 9}$$

Veracidad (Recobro)

Es una expresión de la proximidad de la media de un número infinito de resultados (producidos con el método) a un valor de referencia. Puesto que no es posible realizar un número infinito de mediciones, no se puede medir la veracidad. Sin embargo, podemos

realizar una evaluación práctica de la veracidad. Por lo general, esta evaluación se expresa cuantitativamente en términos de 'sesgo' (B. Magnusson and U. Örnemark, 2014). Este parámetro solamente fue evaluado para la determinación de THMs a partir de una disolución al nivel de las concentraciones de trabajo (5- 75 ng/mL) y se inyectó por quintuplicado.

Precisión (Repetibilidad) del método: “Determinación de cloro residual”

Se realizaron repeticiones por sextuplicado y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 32. Repetibilidad, cloro residual (n=6)

Concentración	Absorbancia	Promedio	Desviación estándar	% CV
0.08 mg Cl ₂ /L	0.030	0.031	0.00072	2.33
	0.032			
	0.030			
	0.032			
	0.031			
	0.031			

Para métodos espectrofotométricos el %CV no debe ser mayor de 3%, por lo que se cumple con el criterio de aceptación establecido en las referencias mencionadas anteriormente.

Precisión (Repetibilidad) del método: “Determinación de COT”

Se realizaron cuatro repeticiones de la concentración de 15 ppm y obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 33. Repetibilidad, TOC (n=4)

Concentración	Absorbancia	Promedio	Desviación estándar	% CV
15 ppm	3784.30	3802.90	19.95	0.52
	3789.40			
	3827.63			
	3810.25			

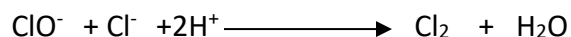
El criterio de aceptación se cumple ya que el %CV no debe ser mayor de 3% para este método realizado.

Anexo 10. Método: Determinación de Cloro residual en aguas grises usando espectrofotometría (March et al., 2004).

Introducción

Con este método se puede determinar la concentración en mg/ L de cloro residual en muestras de agua residual sin previo tratamiento. En intervalo bajo de 0-6 mg Cl₂/L sin que la materia orgánica o sólidos suspendidos ejerzan interferencias en el método. Se realiza mediante espectrofotometría. La matriz de aguas grises es mucho más compleja que las aguas residuales tratadas, porque después del tratamiento una gran parte de la materia orgánica se ha degradado y no hay micelas presentes. Se ha estudiado la extracción de yodo obtenido por reacción de yoduro con cloro residual (la especie oxidante), y el método desarrollado se ha utilizado con éxito para el análisis de aguas grises.

La concentración de hipoclorito ClO⁻ es asignada como Cl₂, según la siguiente reacción:



Se describe un método sensible de extracción-fotometría que permite una dilución extensa de la muestra, disminuyendo así el riesgo de errores causados por los efectos de la matriz en la determinación. El método permite la determinación de bajas cantidades de cloro mediante un procedimiento sencillo. Se seleccionó acetato de etilo como disolvente orgánico debido a su baja toxicidad frente a otros disolventes como el tolueno. El volumen de disolvente orgánico necesario es de solo 3.0 mL por análisis. Los métodos conocidos para la determinación del cloro en el agua potable no deben aplicarse (directamente) a las aguas grises sin una validación previa.

Reactivos

- Solución indicadora de almidón (American Public Health Association, 1992)

Pesar 5 gramos de almidón y disolver en agua fría, hasta obtener una pasta fina. Añadir a 1 litro de agua destilada hirviendo agitar y dejar en reposo una noche. Utilizar el sobrenadante transparente. Conservar con 1.25 gramos de ácido salicílico (C₇H₆O₃).

- Yodato de potasio

Disolver 3.567 g de yodato de potasio (KIO_3) secado a $103 \pm 2^\circ C$ durante una hora, en agua destilada y dilúyase a 1000 mL, para obtener una solución 0.1000 N. Consérvese en un frasco con tapón de vidrio.

- Tiosulfato de sodio

Disolver 25 g de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) en 1 L de agua destilada recién hervida y estandarizar con yodato de potasio (KIO_3). Tras como mínimo 2 semanas de conservación. Para permitir la oxidación de cualquier ion bisulfito presente. Adicionar unos mililitros de cloroformo ($CHCl_3$) para reducir al mínimo la descomposición bacteriana. La titulación del tiosulfato de sodio se realiza como sigue (American Public Health Association, 1992):

Añádase a 80 mL de agua destilada con agitación constante:

- ✓ 1 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- ✓ 10 mL de yodato de potasio 0.1 N (KIO_3)
- ✓ 1 g de yoduro de potasio (KI)

Titúlese inmediatamente con tiosulfato de sodio 0.1 N hasta que casi desaparezca el color amarillo del yodo liberado (amarillo paja). A continuación, adicione: 1 mL de solución indicadora de almidón y continúe la titulación hasta la desaparición total del color azul. Calcúlese la normalidad de la siguiente manera:

$$Normalidad\ Na_2S_2O_3 = \frac{1}{mL\ de\ Na_2S_2O_3\ consumidos}$$

- Estándar Hipoclorito de sodio

Debe ser titulado con tiosulfato de sodio, según el siguiente procedimiento (American Public Health Association, 1992):

Tomar 1 mL de una solución acuosa de hipoclorito de sodio ($NaOCl$) al 5% y diluir hasta 25 mL con agua desionizada, mézclase bien y titúlese hasta el punto final de almidón-yodo utilizando tiosulfato de sodio 0.1 N.

Calcúlese la concentración de cloro como:

$$\text{Hipoclorito, } mg \text{ Cl}_2 / mL = \frac{N \times 35.45 \times mL \text{ titulante}}{mL \text{ de hipoclorito a\u00f1adido}}$$

Donde:

N: es la Normalidad del tiosulfato de sodio

La titulaci\u00f3n debe requerir al menos 10 mL del titulante; en caso contrario, util\u00edcese 2 mL de la soluci\u00f3n de hipoclorito. M\u00eddase la concentraci\u00f3n de cloro cada vez que se haga una soluci\u00f3n de dosificaci\u00f3n. Des\u00e9chese la soluci\u00f3n de hipoclorito si la concentraci\u00f3n de cloro es menor de 20 mg Cl₂/ mL.

- Acetato de etilo (para la extracci\u00f3n l\u00edquido- l\u00edquido)
- Yoduro de potasio 0.6 M (almacenar protegido de la luz)

En un vaso de precipitado poner 4.98 g de yoduro de potasio (KI) adicionar 25 mL de agua destilada y llevar al afore en un matraz aforado de 50 mL.

- Buffer \u00e1cido ac\u00e9tico- acetato de sodio (pH= 4.8) 1.2 M

Para preparar 100 mL de soluci\u00f3n amortiguadora pesar 5.578 gramos de acetato de sodio (CH₃COONa), disolver en 50 mL de agua destilada. Adicionar 2.995 mL de \u00e1cido ac\u00e9tico (CH₃COOH) y llevar al afore con agua destilada en un matraz aforado de 100 mL.

Muestreo

Las muestras deben ser almacenadas en frascos \u00e1mbar completamente llenos, sin interfaz gaseosa y se deben ser analizadas lo m\u00e1s pronto posible luego de su recolecci\u00f3n (m\u00e1ximo dos horas de almacenamiento) (NORMA MEXICANA NMX-AA-100-1987, 1992).

Equipo usado: Espectrofot\u00f3metro (longitud de onda de 362 nm).

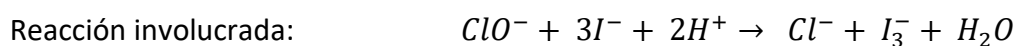
Procedimiento

En un embudo de decantaci\u00f3n de 50 mL adicionar (con agitaci\u00f3n luego de cada adici\u00f3n):

- 12 mL de muestra

Para la curva: Un adecuado volumen de agua y soluci\u00f3n de Cloro (Para obtener una concentraci\u00f3n final de cloro de 0.02- 0.6 mg/L, calcular por diluci\u00f3n de la soluci\u00f3n estandarizada de hipoclorito de sodio) y un volumen acuoso de 12 mL.

- 1.0 mL de Yoduro de potasio 0.6 M
- 1.0 mL de Buffer ácido acético- acetato de sodio 1.2 M
- Luego agregar 3.0 mL de acetato de etilo y agitar por 15 segundos, expulsando los gases del embudo.
- Después de la separación de las fases (30 minutos), Tomar la fase orgánica y medir su absorbancia a 362 nm.
- Usa acetato de etilo como blanco a la absorbancia mencionada.
- El experimento es llevado a cabo a temperatura ambiente.



Se forma triyoduro (I_3^-), por la oxidación del yoduro (I^-) por el hipoclorito (ClO^-). Que puede ser fácilmente extraído en medio ácido con acetato de etilo y medido espectrofotométricamente.

Cálculos y resultados

- Titulación del tiosulfato de sodio

Calcúlese la normalidad de la siguiente manera:

$$Normalidad Na_2S_2O_3 = \frac{1}{mL de Na_2S_2O_3 consumidos}$$

Titulación	Volumen consumido (mL)	Normalidad calculada
1	9.8	0.1020
2	9.7	0.1030
3	9.8	0.1020

Normalidad del tiosulfato de sodio: **0.1023 N**

- Titulación del hipoclorito de sodio

Se tomaron 4 mL del estándar de hipoclorito de sodio 12-13% y se diluyó a 250 mL. De

esta dilución se tomó 1.0 mL y se llevó a 25 mL como lo menciona el procedimiento.

Titulación con tiosulfato de sodio: calcúlese la concentración de cloro como:

$$\text{Hipoclorito, } mg \text{ Cl}_2 / mL = \frac{N \times 35.45 \times mL \text{ titulante}}{mL \text{ de hipoclorito añadido}}$$

Donde:

N = 0.1023 N y mL de hipoclorito añadido = 1.0 mL

Titulación	Titulante (mL)	Concentración (mg Cl ₂ / mL)
1	10.2	36.99
2	10.0	36.26
3	10.1	36.66

Concentración del estándar de hipoclorito de sodio: **36.63 mg Cl₂/ mL**

- Yoduro de potasio 0.6 M (almacenar protegido de la luz)

Cálculo de los gramos requeridos: $gramos = M \times PM \times V$

Donde:

M: Molaridad = 0.6 M

PM: Peso molecular = 166 g/mol

V: Volumen = 0.05 L

$$\begin{aligned} gramos &= (0.6 \text{ mol/L}) \times (166 \text{ g/mol}) \times (0.05 \text{ L}) \\ gramos &= \mathbf{4.98 \text{ g KI}} \end{aligned}$$

- Buffer ácido acético- acetato de sodio (pH= 4.8) 1.2 M

Volumen de buffer= 100 mL

pKa ácido acético/ acetato= 4.7

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

[A⁻] = Acetato de sodio = 0.67 M

[HA] = Ácido acético = 0.53 M

Para el acetato de sodio (CH₃COONa):

$$\begin{aligned} gramos &= \text{Volumen buffer} \times \text{Concentración sal} \\ &\times \text{Peso molecular} \times \text{Pureza} \end{aligned}$$

$$0.1 L \times \frac{0.67 \text{ mol}}{1 L} \times \frac{82 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{100 \text{ g}}{98.5 \text{ g}} = 5.578 \text{ gramos}$$

Para el ácido acético (CH₃COOH):

mililitros = Volumen buffer × Concentración ác × Peso molecular × Pureza × densidad

$$0.1 L \times \frac{0.53 \text{ mol}}{1 L} \times \frac{60 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{100 \text{ g}}{99.8 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mL}}{1.064 \text{ g}} = 2.995 \text{ mL}$$

- Para la curva de calibración

Un adecuado volumen de agua y solución de Cloro (Para obtener una concentración final de cloro de 0.02- 0.6 mg/L:

Por estandarización se conoce la concentración del hipoclorito de sodio: 36.63 mg Cl₂/mL.

Solución madre:

$$36.63 \frac{\text{mg Cl}_2}{\text{mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 L} = 36,630 \text{ mgCl}_2/L$$

Solución A, 1,000 mg/ L:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$C_1 = 36,630 \text{ mg/L}$$

$$C_2 = 1,000 \text{ mg/L}$$

$$V_1 = ?$$

$$V_2 = 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1,000 \text{ mg/L})(25 \text{ mL})}{(36,630 \text{ mg/L})} = 0.6825 \text{ mL}$$

Solución B, 10mg/ L:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$C_1 = 1,000 \text{ mg/L}$$

$$C_2 = 10 \text{ mg/L}$$

$$V_1 = ?$$

$$V_2 = 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(10 \text{ mg/L})(25 \text{ mL})}{(1,000 \text{ mg/L})} = 0.250 \text{ mL}$$

Las diluciones para puntos de la curva se deben realizar a partir de la solución B.

Bibliografía

- American Public Health Association, A. W. W. A. W. P. C. F. (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales: Vol. 17 th Ed. M.A.H. Franson (Ed.), Ediciones Diaz de Santos S.A.
- B. Magnusson and U. Örnemark. (2014). The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Eurachem Guide.
- Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Kendall, C., Silva, S. R., Aiken, G. R., & Fujii, R. (1999). Carbon isotopic constraints on the contribution of plant material to the natural precursors of trihalomethanes. *Organic Geochemistry*, 30(8 A), 835–842. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00066-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00066-2)
- Camargo, M., Luis, V., & Cruz, E. (1999). Sustancias Húmicas en Aguas Para Abastecimiento. *Revista Ingeniería e Investigación*, 44, 63–72.
- CONAGUA. (2017). DESINFECCIÓN PARA SISTEMAS DE AGUA POTABLE Y SANEAMIENTO. Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento.
- Cornejo Oviedo, F., López Herrera, M., Beltrán Hernández, R., Acevedo Sandoval, O., Lucho-Constantino, C., & Reyes Santamaría, M. (2012). Degradación del suelo en el Distrito de riego 003 Tula, Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Revista Científica UDO Agrícola*, 12(4), 873–880.
- Díaz Delgado et al. (2003). CONSIDERACIONES SOBRE LOS SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN. In *Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domesticas* (pp. 168–180).
- Díaz, F. J., Chow, A. T., O’Geen, A. T., Dahlgren, R. A., & Wong, P. K. (2009). Effect of constructed wetlands receiving agricultural return flows on disinfection byproduct precursors. *Water Research*, 43(10), 2750–2760. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.027>
- Downs, T. J., Cifuentes, E., Ruth, E., & “Mel” Suffet, I. (2000). Effectiveness of Natural Treatment in a Wastewater Irrigation District of the Mexico City Region: A Synoptic Field Survey. *Water Environment Research*, 72(1), 4–21. <https://doi.org/10.2175/106143000x137068>
- Edward, J. O., & Chin, Y. (2009). Quantification and characterization of dissolved organic carbon and iron in sedimentary porewater from Green Bay, WI, USA. *Biogeochemistry*, Kluwer Academic Publishers, 71(3), 371–386.
- García, M. A., Soberón, E., Cortés, M., Rodríguez, R., Herrera, J. L., & Alcantara, A. (2002). Guía de validación de métodos analíticos (Colegio Nacional de Químicos

Farmacéuticos Biólogos México, A.C.). Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, 132.

- Gatto D'Andrea, M. L. et al. (2015). The Use of (Treated) Domestic Wastewater for Irrigation: Current Situation and Future Challenges. *International Journal of Water and Wastewater Treatment* (ISSN 2381-5299), 1(2), 1–10. <https://doi.org/10.16966/2381-5299.107>
- Gonzalez, C., Fernanda, M., Castellanos, Q., & Quintero, Q. (2017). Lisímetros volumétricos. Consideraciones sobre producción, manejo y poscosecha de flores de corte con énfasis en rosas y clavel. Bogota: Editorial, Universidad Nacional de Colombia, May, 135–166.
- González Méndez, B., Webster, R., Fiedler, S., & Siebe, C. (2017). Changes in soil redox potential in response to flood irrigation with waste water in central Mexico. *European Journal of Soil Science*, 68(6), 886–896. <https://doi.org/10.1111/ejss.12484>
- Gough, R., Holliman, P. J., Fenner, N., Peacock, M., & Freeman, C. (2016). Influence of Water Table Depth on Pore Water Chemistry and Trihalomethane Formation Potential in Peatlands. *Water Environment Research*, 88(2), 107–117. <https://doi.org/10.2175/106143015x14362865227878>
- Guédron, S., Duwig, C., Prado, B. L., Point, D., Flores, M. G., & Siebe, C. (2014). (Methyl)mercury, arsenic, and lead contamination of the world's largest wastewater irrigation system: The Mezquital valley (Hidalgo State-Mexico). *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(8). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2045-3>
- Hanley, K. W. (2012). Dissolved Organic Carbon Quantity and Quality in North American Rivers and Streams. *Earth Science, M.S.*, 46.
- Hernandez-Martinez, J. L. (2017). Dinámica del agua y nitrógeno en un piedemonte regado con agua residual, en Tlahuelilpan Estado de Hidalgo. (p. 133).
- Hernández Martínez, J. L., Prado, B., Durán-Álvarez, J. C., Bischoff, W. A., & Siebe, C. (2014). Movement of Water and Solutes in a Wastewater Irrigated Piedmont. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10, 365–369. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.060>
- Howell, T. A., Schneider, A. D., & Jensen, M. E. (1991). History of lysimeter design and use for evapotranspiration measurements. *Lysimeters for Evapotranspiration and Environmental Measurements*, March 2016, 1–9.
- Ivannenko, T., & Zogorski, J. S. (2006). Sources and Occurrence of Chloroform and Other Trihalomethanes in Drinking-Water Supply Wells in the United States , 1986 – 2001. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2006-5015, 13.

- Jackson, P. . D. G. . I. T. . A. S. G. (2001). MANUAL ON TREATMENT FOR SMALL WATER SUPPLY SYSTEMS.
- Lahora, A., Ayuso, L., & Martínez, S. (2019). Subproductos de la desinfección de aguas residuales con hipoclorito : cloratos y trihalometanos. *Tecnoagua*, 35(April), 54–63. https://www.researchgate.net/profile/Agustin_Lahora/publication/332228092_Subproductos_de_la_desinfeccion_de_aguas_residuales_con_hipoclorito_cloratos_y_trihalometanos_Byproducts_in_wastewater_disinfection_with_hypochlorite_chlorates_and_trihalomethanes/
- Lee, M. H., Ok, Y. S., & Hur, J. (2018). Dynamic variations in dissolved organic matter and the precursors of disinfection by-products leached from biochars: Leaching experiments simulating intermittent rain events. *Environmental Pollution*, 242, 1912–1920. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.073>
- Lesser Carrillo, L. E., Lesser Illades, J. M., Arellano-Islas, S., & González-Posadas, D. (2011). Balance hídrico y calidad del agua subterránea en el acuífero del valle del Mezquital, México Central. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 28(3), 323–336.
- Li, S., Yang, X., Qiu, R., & Wang, P. (2003). Contents and leaching of trihalomethane precursors in soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 145(1–4), 35–52. <https://doi.org/10.1023/A:1023608107968>
- López, P. U. (2017). Investigan nutrientes en aguas residuales. *Gaceta UNAM*, 1–4. <https://www.gaceta.unam.mx/investigan-nutrientes-en-aguas-residuales/>
- March, J. G., Gual, M., & Simonet, B. M. (2004). A sensitive extracto-photometric method for determination of residual chlorine in greywater. *Journal of AOAC International*, 87(4), 852–855. <https://doi.org/10.1093/jaoac/87.4.852>
- Mazhar, M. A., Khan, N. A., Ahmed, S., Khan, A. H., Hussain, A., Rahisuddin, Changani, F., Yousefi, M., Ahmadi, S., & Vambol, V. (2020). Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water – A review. *Journal of Cleaner Production*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123159>
- Ministry of Health. (2009). GUIDELINES FOR CANADIAN DRINKING WATER QUALITY.
- National Research Council, & S. D. W. C. (2017). The Chemistry of Disinfectants in Water: Reactions and Products. In *Drinking Water and Health*. Drinking Water and Health. National Academies Press (US)., 2(Washington DC), 1–63.
- NMX-AA-115-SCFI-2015. (2015). Análisis De Agua - Critrios Generales Para El Control De La Calidad De La Calidad De Resultados Analíticos. *Diario Oficial de La Federación*.
- NMX-CH-152-IMNC. (2005). METROLOGIA EN QUIMICA-VOCABULARIO.
- NOM-127-SSA1-2021. (2021). Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la

calidad del agua. In Diario Oficial de la Federación. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5650705&fecha=02/05/2022#gsc.tab=0

Noreña Barroso, E. (2018). PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE BTEX Y TRIHALOMETANOS EN AGUA SUBTERRÁNEA POR MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA Y CROMATOGRFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MEFS/CG-EM). In Laboratorio de Ciencias Ambientales Costeras Unidad de Química en Sisal. Facultad de Química, UNAM.

NORMA MEXICANA NMX-AA-100-1987. (1992). CALIDAD DEL AGUA-DETERMINACION DE CLORO TOTALMETODO IODOMETRICO.

OMS. (2011). Guías para la calidad del agua de consumo humano: cuarta edición que incorpora la primera adenda. Organización Mundial de La Salud, 4, 608. <https://bitly.co/7FYT>

Pérez Pavón, J. L., Herrero Martín, S., García Pinto, C., & Moreno Cordero, B. (2008). Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 629(1–2), 6–23. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.09.042>

Reyes, M. G. (2011). Uso Del Cloro En Las Plantas De Tratamiento De Aguas Residuales Domesticas: Desinfección Y Formación De Subproductos. Tesis, 250, 8729626. <http://repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/16124>

Sadiq, R., & Rodriguez, M. J. (2004). Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: A review. *Science of the Total Environment*, 321(1–3), 21–46. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.05.001>

Sánchez González, A. (2008). CAMBIOS EN LA CALIDAD DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA EN SUELOS REGADOS CON AGUA RESIDUAL. UNAM.

Sánchez Zafra, A. (2008). Efectos de los trihalometanos sobre la salud. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 290, 280–290. http://aquadana.com.co/docsArticulos/Cloro_residual_efectos_nocivos.pdf

Schimpf, C. H. (2021). EMISIONES DE GASES CON EFECTO INVERNADERO DE SISTEMAS AGRÍCOLAS QUE USAN AGUA DE DISTINTA CALIDAD PARA RIEGO.

SDWF (s.f.). (2018). WHAT IS CHLORINATION? . In Safe Water Drinking Foundation (SDWF).

SEMARNAT, C. (2012). Planta de tratamiento de aguas residuales de Atotonilco.

Swift, J. et al. (1979). *Decomposition in Terrestrial Ecosystems* (Vol. 5). https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=hSWMkhdSfPAC&oi=fnd&pg=PR9&dq=swift+1979+pdf&ots=KkcpwLO_V1&sig=V9-1BrfVMoupDWIA0_pfvF9xkOg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

- Thokchom, B., Radhapyari, K., & Dutta, S. (2020). Occurrence of trihalomethanes in drinking water of Indian states: a critical review. In *Disinfection By-products in Drinking Water*. LTD. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102977-0.00004-4>
- Vázquez Alarcón, A., Justin-Cajuste, L., Siebe-Grabach, C., Alcántar-González, G., & De La Isla De Bauer, M. D. L. (2001). Cadmium, nickel and lead concentrations in wastewater, soil and crops in the mezquital valley, hidalgo, mexico. *Agrocencia*, 35(3).
- Xie, Y. F. (2004). *Disinfection byproducts in drinking water : formation, analysis, and control*.
- Zhang, X., & Minear, R. A. (2006). Removal of low-molecular weight DBPs and inorganic ions for characterization of high-molecular weight DBPs in drinking water. *Water Research*, 40(5), 1043–1051. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.040>