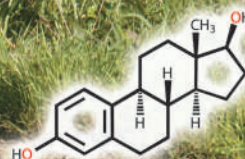


SU IMPORTANCIA, RETOS Y PERSPECTIVAS SOBRE LA MEDICIÓN, EL TRATAMIENTO Y LA REGLAMENTACIÓN

- IMPORTANCIA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES
- MEDICIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES
- TRATAMIENTO DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Gabriela Moeller
Gerardo Buelna



CONTAMINANTES EMERGENTES



CONTAMINANTES EMERGENTES

SU IMPORTANCIA, RETOS Y PERSPECTIVAS SOBRE LA MEDICIÓN, EL TRATAMIENTO Y LA REGLAMENTACIÓN

- **IMPORTANCIA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES**
- **MEDICIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES**
- **TRATAMIENTO DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES**

*Gabriela Moeller
Gerardo Buelna*

Contaminantes Emergentes

Primera Edición Noviembre 2012

Editado por: Gabriela Moeller y Gerardo Buelna

Edición revisada por:

Elvia Alcántar Ríos

Ma. de los Angeles Farfán Guerrero

ISBN: 978-607-7563-53-2

Los Trabajos publicados en este libro
son propiedad y responsabilidad de quien los escribe.

Queda prohibida la reproducción total o parcial
de la presente obra en cualquier forma, conocida
o por conocerse, sin el consentimiento previo
y escrito de su autor.

Impreso en México / Printed in Mexico.

CONTAMINANTES EMERGENTES: SU IMPORTANCIA, RETOS Y PERSPECTIVAS SOBRE LA MEDICIÓN, EL TRATAMIENTO Y SU REGLAMENTACIÓN

| | |
|---|----------|
| Prólogo | 7 |
| Importancia de los contaminantes emergentes | |
| Problemática, importancia y orientaciones normativas de los contaminantes emergentes en agua potable y aguas residuales. G.E. Moeller Chávez; G. Buelna y P. Drogui | 9 |
| Contaminantes emergentes: aspectos químicos, microbiológicos y de salud. J. E. Cortés Muñoz | 17 |
| Tipo y relevancia de las fuentes de compuestos emergentes y aspectos toxicológicos. Y. Pica Granados | 27 |
| Medición de contaminantes emergentes | |
| Implementación de metodologías analíticas para la determinación de compuestos emergentes: esteroides y fármacos. M. A. Murillo Tovar, R. Vallejo Rodríguez, H. Saldarriaga Noreña, P. B. Sánchez Torres, A. López López | 47 |
| La problemática de la identificación y medición: Implementación de técnicas analíticas para contaminantes emergentes de importancia. N. Ramírez, C. Vázquez, M. Sánchez, M. Avilés, L.A. González, A.M. Sandoval. | 53 |
| Tratamiento de contaminantes emergentes | |
| Tratamiento de micro-contaminantes orgánicos refractarios por procesos directos e indirectos de oxidación electroquímica. F. Zaviska, P. Drogui, P. Gortáres Moroyoqui | 61 |
| Tratamiento de hormonas y fármacos supresores del colesterol mediante biorreactores con membranas sumergidas. P. Mijaylova Nacheva, E. B. Estrada Arriaga, T. Gutiérrez Macias | 67 |
| Tratamiento de contaminantes emergentes por fotocatalisis heterogénea con TiO ₂ S. L. Gelover Santiago | 89 |
| Cinéticas de degradación de contaminantes emergentes utilizando Ozono. A. López López, R. Vallejo Rodríguez, L. Hernández Mena | 97 |
| La nanofiltración en la remoción de fármacos. C. G. Calderón Mólgora, J. E. Cortés Muñoz, E. Espino de la O, C. Hernández. L. Montellano Palacios, J. Linares Ocampo | 105 |
| Tratamiento de fármacos veterinarios de la industria porcícola. L. García Sánchez, M.A. Garzón Zúñiga | 115 |
| Remoción de Bisfenol-A con un bioreactor de membrana sumergida. B. Seyhi, P. Drogui, G. Buelna, P. Gortáres Moroyoqui | 125 |
| Problemática ambiental del Valle del Yaqui y remoción de plaguicidas con filtros adsorbentes. D. Quintana Loya, P. Gortáres Moroyoqui, P. Drogui, M. I. Estrada Alvarado | 131 |

Prólogo

En los últimos años, se ha multiplicado el interés de la comunidad científica internacional por el problema relativo al aumento de la concentración de contaminantes emergentes (CE) en el agua (fármacos, hormonas, productos de higiene personal, agentes tensioactivos, compuestos perfluorados, plaguicidas). A pesar de sus bajas concentraciones ($\mu\text{g/L}$ - ng/L), estos compuestos constituyen una seria amenaza para la salud pública y los ecosistemas acuáticos debido a su persistencia, toxicidad y bioacumulación.

Una vez descargados al cuerpo receptor, los Contaminantes Emergentes son sometidos a procesos de transformación que afectan su biodisponibilidad y que conducen a la producción de metabolitos que frecuentemente tienen perfiles ecotoxicológicos de mayor impacto ambiental. Estos compuestos pueden afectar la producción primaria (toxicidad), desarrollar la resistencia bacteriana (antibióticos) y alterar el sistema endócrino (feminización de peces).

Por otra parte, la problemática relativa a la presencia de Contaminantes Emergentes en los cuerpos receptores requiere nuevas estrategias para su medición y su tratamiento. En efecto, los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales no están diseñados para tratar los compuestos debido principalmente a su toxicidad, sus bajas concentraciones y su variabilidad.

Los trabajos presentados en este documento permiten analizar la compleja problemática asociada a este tipo de compuestos, los impactos de estos contaminantes sobre el medio ambiente y los retos tecnológicos que se tienen en cuanto a su normatividad, identificación, medición y tratamiento. Se agradece a todos los autores por la calidad de los manuscritos. Estos trabajos fueron presentados y discutidos en el seminario internacional sobre contaminantes emergentes auspiciado por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA; de la Red Temática del agua del CONACYT (RETAC), del Centro de Investigaciones industriales de Québec (Canadá), de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, AIDIS y del Instituto Nacional de la Investigación Científica de Québec (INRS-ÉtÉ); el día 28 de abril de 2011

Gabriela Moeller. IMTA
Gerardo Buelna, CRIQ

Problemática, importancia y orientaciones normativas de los contaminantes emergentes en agua potable y aguas residuales.

G. E. Moeller Chávez¹; G. Buelna² y P. Drogui³

¹ Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). Jiutepec, Mor. México.
gmoeller@tlaloc.imta.mx

² Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ). Québec, Canadá.
gerardo.buelna@criq.qc.ca

³ Institut National de la Recherche Scientifique (INRS). Québec, Canadá.
patrick.drogui@ete.inrs.ca

Resumen. Siempre ha sido esencial para la vida el buen equilibrio del medio ambiente. A mediados del siglo XX, se comenzó a tener preocupación por el impacto de los contaminantes en el ambiente. Sin embargo, la destrucción y alteración de ciclos bioquímicos continuó en nombre de la industrialización.

En la actualidad existe un gran interés por los contaminantes emergentes, que son compuestos cuyo vertido supone un problema sanitario y ambiental. Son compuestos de los cuales no se sabe nada o poco de su presencia e impacto en la naturaleza y en el ser humano, por lo cual requieren de investigación. Su legislación no es todavía satisfactoria. Son solubles la mayoría en agua, por lo que actúan en todo el ciclo de este, creando así un gran problema de contaminación, ya que se ha demostrado que estos compuestos se encuentran en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable. Dentro de los estos se encuentran fármacos y los productos de uso personal, surfactantes, esteroides y hormonas, así como los subproductos de la desinfección. El número de contaminantes químicos que están presentes en el agua a niveles trazas puede exceder a aquellos presentes en concentraciones altas y que están normados.

Palabras Clave: emergentes, remoción, genotoxicidad, membranas

1. Introducción

La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas, por ejemplo los retardantes de llama difenil éteres polibromados, los detergentes de tipo alquilfenol etoxilado y sus derivados y las parafinas cloradas. En 1999 el Chemical Abstracts Service (CAS), una división de la Sociedad Americana de Química registró el compuesto químico número: 10 millones. El 7 de septiembre de 2009, el CAS registró el compuesto químico número: 50 millones. Las estadísticas del CAS, indicaron que cada 2.6 segundos se aisló o sintetizó una nueva sustancia durante los doce meses previos a septiembre de 2009. A esta fecha se tienen registrados casi 60 millones de sustancias orgánicas e inorgánicas. Actualmente, millones de compuestos químicos naturales y sintéticos se encuentran en el ambiente y tienen el potencial de ingresar al agua (aguas superficiales, subterráneas, agua potable y aguas residuales). Como se mencionó anteriormente, miles de productos químicos han sido creados y muchos de ellos son fabricados para aliviar, limpiar y curar el cuerpo humano, el problema de la eliminación de estos químicos una vez que son desechados o eliminados por nuestro cuerpo, se pueden acumular en el agua.

Así también, las hormonas, antibióticos y todos esos químicos utilizados por el hombre llegan a las plantas tratadoras de aguas y pueden pasar a través de sus procesos sin sufrir modificación alguna. El efluente de estas plantas es descargado en cuerpos receptores que son utilizados como fuentes de abastecimiento para riego de cultivos en su mayoría. Aun se desconoce la proporción de las trazas de productos químicos que sobreviven en el largo camino desde el inicio de su tratamiento hasta su utilización final, investigadores suponen que el vertido de antibióticos y hormonas puede contribuir al crecimiento de bacterias resistentes a estos. En los últimos 69 años se han documentado alteraciones importantes en numerosas especies localizadas en diferentes áreas del planeta. El punto común a los numerosos problemas sufridos por especies tan diferentes, incluso vegetales, y localizadas en lugares tan lejanos, fueron aquellos controlados en gran parte por su sistema endocrino y estuvieron ocasionados por la exposición a sustancias químicas sintéticas. Cada vez son más las evidencias científicas que muestran que numerosas sustancias con diferentes estructuras químicas pueden interferir con los procesos biológicos regulados hormonalmente.

Los compuestos disruptores endocrinos, conocidos como EDCs por sus siglas en inglés, son compuestos sintéticos o productos naturales que interfieren en el sistema endocrino (hormonal). Se liberan al medio ambiente como resultado de diferentes procesos de fabricación y de la utilización de ciertos productos de consumo. El medio acuático se ha mostrado como uno de los más sensibles a su presencia. Este sistema produce hormonas que guían el desarrollo, crecimiento, reproducción y comportamiento de humanos y animales. Los mecanismos de actuación de los disruptores endocrinos estudiados hasta la fecha incluyen la mimetización de hormonas y el antagonismo a la acción de las hormonas. Estudios de mamíferos, reptiles, aves y peces, así como estudios de laboratorio utilizando roedores, primates y cultivos celulares, han relacionado la exposición de embriones en desarrollo a contaminantes endocrinos con importantes efectos permanentes sobre la salud de estos animales en estado adulto. Estos efectos incluyen:

- Niveles hormonales en sangre anormales
- Disminución de la fertilidad y el crecimiento
- Alteraciones sexuales
- Problemas en las cáscaras de los huevos
- Funcionamiento tiroideo anormal
- Modificación del sistema inmunológico

Y en el ser humano:

- Malformaciones en recién nacidos
- Problemas en los testículos
- Espermatozoides anormales y pobres
- Funcionamiento tiroideo anormal
- Posible cáncer de testículos
- Cáncer de próstata

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos y, en particular, los antibióticos. Dependiendo de las propiedades físicas y químicas de los fármacos, de sus metabolitos, de sus productos de degradación, y de las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los

acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica.

Los fármacos que más se han detectado en el medio ambiente acuático, incluyen analgésicos / antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, reguladores de lípidos, medios de contraste en rayos X, anticonceptivos orales, esteroides y otros, como broncodilatadores, tranquilizantes, etc. Como consecuencia de ello, su influencia sobre la conservación de los ecosistemas es muy crítica. Una característica importante de los fármacos es que ejercen su acción incluso en concentraciones enormemente bajas. Algunos de estos fármacos pueden afectar a todo tipo de organismos vivos.

En la tabla 1 se muestran algunos de los contaminantes químicos que están regulados y emergentes que se han detectado en el medio ambiente, así como una división de estos mismos para diferentes usos tanto para el ser humano como para animales.

*Tabla 1 Contaminantes químicos regulados y emergentes detectados en muestras ambientales **

| Productos para el cuidado personal | Productos de uso frecuente | Fármacos humanos y veterinarios | Misceláneos |
|---|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| Fragancias | Saborizantes | Hormonas | PCB'S |
| Cuidado del cabello | Condimentos | Antidepresivos | Hidrocarburos poliaromáticos |
| Higiene bucal | Surfactantes | Antipiréticos | Hidrocarburos del petróleo |
| Cuidado de la piel | Algunos estimulantes | Antiinflamatorios | Productos veterinarios |
| Bloqueadores solares | Limpieza | Antibióticos | Plaguicidas organoclorados |
| Surfactantes | | Antiepilépticos | Insecticidas domésticos |
| Aditivos para baño | | Reguladores lipídicos y de glucosa | Deodorizantes |
| | | Antitúxicos | Colorantes sintéticos |
| | | Antihistamínicos | Retardantes de fuego |
| | | Broncodilatadores | Organotinas |
| | | Hipo e hipertensores | Plastificantes (ftalatos) |
| | | Anticoagulantes | Solventes |
| | | Histaminas | Metales y metaloides no esenciales |
| | | | Subproductos de desinfección |

*estudios en otros países.

2. Vías de acceso al ambiente

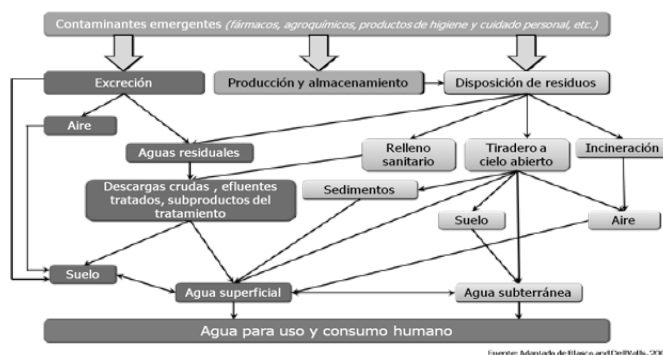
La presencia de productos farmacéuticos en aguas naturales se ha convertido en un gran problema ambiental. Su capacidad de efectuar un cambio a nivel hormonal tanto en animales como en el ser humano, ha hecho que su interés en su eliminación adecuada sea cada vez mayor.

Las fuentes de los fármacos hacia el agua (aire y suelo) es a través de las industrias productoras de estas mismas, los residuos generados en casas, hospitales. Los contaminantes farmacéuticos no suelen ser biodegradables. La situación se agrava cuando los compuestos en los contaminantes son muy polares, en esta situación, la eliminación en una planta de tratamiento de aguas convencional es menor. La siguiente figura 1 nos muestra las 3 diversas rutas por las cuales los contaminantes emergentes tienen su ingreso al aire, agua y suelo. Una vez caducados los fármacos, productos de higiene y cuidado personal, utilizados por el ser humano son residuos que pueden tener

alternativas de manejo, ya sea reguladas o no. Un mal manejo de la disposición de estos residuos en especial puede tener un impacto en el suelo o el aire. Los contaminantes antropogénicos se dispersan en el ambiente y están emergiendo en las aguas superficiales y subterráneas. Siendo muy importante observar el impacto sobre este último ya que es utilizado para uso o consumo humano.

El objetivo del tratamiento de los contaminantes en el agua es eliminarlos, y cumplir con la normatividad vigente. Los procesos y tecnologías actuales son muy diversos. Las técnicas de tratamiento de residuos en agua que se usan con más frecuencia son los fisicoquímicos y biológicos.

Vías de acceso al ambiente



Fuente: Adaptado de Blanco and De Witte, 2008

Figura 1 Vías de acceso de los contaminantes emergentes al medio ambiente

En la actualidad, el desarrollo científico y tecnológico permite tener disponibles una amplia gama de tecnologías para la detección cualitativa y cuantitativa de contaminantes que se encuentren a bajas concentraciones tanto en aire, agua y suelo. De entre la gama de nuevas tecnologías aplicables para la potabilización del agua, con capacidad de eliminación de contaminantes emergentes, destacan la filtración por membrana y la oxidación avanzada. El principio de operación de los procesos de filtración de membrana se basa en la separación de los contaminantes del agua a través de una membrana porosa y semipermeable. La membrana es una barrera de naturaleza orgánica o mineral que bajo el efecto de una fuerza directriz detiene, o deja pasar, los solutos entre los dos medios que ella separa.

La creciente demanda, a nivel mundial, de agua para el uso y consumo humano, así como la escasa disponibilidad de las fuentes de agua ha dado lugar a la aplicación de tecnologías avanzadas, como la nanofiltración (NF). Entre las ventajas que presenta este proceso se encuentran que permite producir un agua de calidad constante, que cumpla con las altas exigencias de la normatividad actual, sin que la calidad original de la fuente de abastecimiento sea una limitante. En consecuencia, y aplicando un pre-tratamiento adecuado, la NF permite el reúso de efluentes domésticos de aguas residuales como fuentes alternas de agua potable [Salgot *et al.*, 2006].

Tabla 2 Tipos de tratamiento utilizados para la remoción de contaminantes emergentes

| Proceso | Descripción | Remoción |
|-------------------------|--|-----------------------------|
| Tratamiento biológico | Aerobio mejor anaerobio Depende de compuestos y condiciones de operación | Variable De nada a buena |
| Coagulación floculación | Para hidrofóbicos asociados con partículas | Baja |
| Carbón activado | Para hidrofóbicos con eficiencia baja por competencia con compuestos de > PM o polaridad les favorece | 40-60% |
| Oxidación | Para compuestos con grupos funcionales negativos En dosis mucho mayor a la desinfección | Variable a alta |
| Fotólisis con luz UV | Para compuestos con grupos cromóforos Dosis mayores a las de desinfección | Variable |
| Membranas | Eficiencia buena y confiable Costo elevado | Alta |
| SAT | Mayor conocimiento mecanismos de transporte Remueve por adsorción y biodegradación La transmisión es hasta ácidos húmicos y fúlvicos | Buena |

3. Proyectos desarrollados

Debido a que los efluentes de las aguas residuales urbanas se han vuelto cada vez más complejos, la identificación y cuantificación de las nuevas sustancias se podrá realizar haciendo uso y desarrollo de métodos analíticos más sofisticados para la determinación de estos contaminantes en aguas superficiales, potables, en suelos y sedimentos. En los laboratorios del IMTA, se están desarrollando proyectos para dar atención a esta problemática actual. Para poder realizar la identificación de estos contaminantes en el agua residual se debe de:

- Adquirir el equipo
- Implementar técnicas analíticas para su detección
- Implementar herramientas para la detección de efectos tóxicos
- Capacitar al personal

Siendo la cromatografía líquida y de gases acoplada a la espectrometría de masas, técnicas analíticas precisas y muy sensibles para la identificación y cuantificación de concentraciones muy pequeñas (en ng/L), se utilizan como herramienta útil en la identificación de los contaminantes emergentes. Se tiene conocimiento que la técnicas analíticas tales como la cromatografía líquida y de gases, acopladas a la espectrometría de masas, son suficientemente sensibles, específicas y precisas para la identificación y cuantificación de contaminantes emergentes con diversas características fisicoquímicas y de estructura molecular, en concentraciones del orden de ng/L, lo que ha permitido en algunos casos identificar los peligros y riesgos asociados a la liberación de este tipo de compuestos al ambiente, y constituyen una herramienta fundamental en la evaluación de los procesos de tratamiento de agua para fines potables.

4. Orientaciones normativas

A pesar de las grandes cantidades de fármacos, hormonas, agentes tensoactivos, productos de higiene personal, compuestos perfluorados y plaguicidas que son descargadas al medio ambiente, aún queda mucho por hacer en términos de la normatividad relativa al control y a la evaluación del riesgo ecológico de estos

contaminantes emergentes (CE) sobre los ecosistemas acuáticos. La tabla 3 presenta un resumen de los principales reglamentos aplicados en Canadá, Estados Unidos (EUA), Unión Europea, Organización Mundial de la Alimentación y de la Agricultura (FAO) y Organización Mundial de la Salud (WHO), para proteger la calidad de los cuerpos receptores.

Tabla 3 Límites establecidos en diferentes países para los contaminantes emergentes

| Grupo | Compuesto | Valores límite | | | |
|--------------|-------------------|----------------|---------|-----------|---------|
| | | CANADA | E.U.A. | U.EUROPEA | FAO/WHO |
| Plaguicidas | Insecticidas | - | - | 0.1 µg/L | - |
| | Herbicidas | - | - | 0.1 µg/L | - |
| | Lindano | - | - | - | - |
| Fármacos | Totales | - | 1 µg/L | 0.5 µg/L | - |
| | Hormonas | - | Control | Prohibido | Control |
| | Esteroides | - | 19 ng/L | - | - |
| Tensoactivos | Perfluorados (NF) | Prohibido | Guía | Control | - |

PLAGUICIDAS

El uso excesivo de plaguicidas sintéticos ocasiona problemas de contaminación y efectos perjudiciales para la salud pública y los ecosistemas acuáticos. Por esta razón, algunos países se han dotado de reglamentos que contemplan una gestión ambiental responsable de estos compuestos. En este sentido, en 1997, la Unión Europea (UE) estableció la reducción o la eliminación inmediata de 12 contaminantes orgánicos persistentes (COP) debido a su persistencia, toxicidad y bioacumulación. Entre estos se encuentran ciertos plaguicidas organoclorados: aldrin, DDT, dieldrin, heptacloro (UNEP, 2003). La directiva 98/8/3/EC de la UE, establece una concentración máxima de 0.5 µg/L de plaguicidas totales presentes en el agua potable (EU, 1998). Adicionalmente, la atrazina, simazina, diurón, isoproturón, heptacloro, aldrin, dieldrin, lindano, y clorpirifos son considerados como compuestos prioritarios (EU, 2001). Italia fijó valores de 1 ng/L para clorpirifos y de 50 ng/L para la atrazina. La FAO publicó en 1985 un guía de estándares recomendados, destinado a los gobiernos, las industrias y los utilizadores de plaguicidas.

FÁRMACOS

A pesar de las grandes cantidades de fármacos descargados al medio ambiente, aún se carece de reglamentos relativos a la evaluación de su riesgo ecológico. En Estados Unidos, evaluaciones del impacto ambiental de los fármacos de uso veterinario son requeridos por la U.S. Food and Drug Administration (FDA) desde 1980. En cuanto a los fármacos de uso humano, un informe de evaluación ambiental debe ser presentado en caso de que la concentración esperada del ingrediente activo del fármaco en el ecosistema acuático sea igual o superior a 1 µg/L (FDA, 1998). En la Unión Europea, desde 1995 se requieren pruebas de ecotoxicidad para los fármacos de uso veterinario (EMEA, 1998). La UE publicó las directivas 2004/27/EC (para fármacos de uso humano) y 2004/28/EC (para fármacos de uso veterinario), las cuales establecen que la solicitud para la autorización de fármacos debe ir acompañada de la evaluación del riesgo ambiental. Son raros los casos en los que se han establecido normas relativas a la presencia de fármacos en el ecosistema acuático. California estableció un valor máximo de 19 ng/L de lindano (compuesto utilizado para el control de piojos) en fuentes de abastecimiento de agua potable.

HORMONAS ESTEROIDEAS

El control de hormonas esteroideas es difícil debido a que los estrógenos naturales no pueden ser prohibidos o remplazados por otros compuestos. A pesar de esta dificultad, la UE publicó la directiva 88/146/EEC en la cual se prohíbe el uso de hormonas de crecimiento en la producción animal (EU, 1998). Igualmente, la FDA y la FAO/WHO han regulado el uso de progesterona, testosterona, estradiol, zeranol y acetato de trenbolona en la producción animal.

AGENTES TENSOACTIVOS Y PRODUCTOS DE HIGIENE PERSONAL

Los productos tensoactivos y de aseo personal son considerados contaminantes emergentes. Por esta razón, existen reglamentos que limitan su concentración en el medio ambiente. Entre los compuestos estudiados, el nonilfenol (NF) y sus etoxilatos (NFE) han sido identificados como sustancias prioritarias de uso regulado en la Unión Europea (EU, 2001, 2003). Dinamarca y Suiza cuentan con una legislación que limita a 50 ng/g (peso seco) la concentración de NFE en lodos residuales (EU, 2000). La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), publicó un reporte que establece los criterios de calidad para el NF presente en agua dulce y agua salada y Canadá estableció criterios de calidad de agua muy rigurosos para el NF y NFE (Environment Canada, 2001; 2002).

COMPUESTOS PERFLUORADOS

Los compuestos perfluorados (CPF) se utilizan en un gran número de aplicaciones industriales debido a sus características fisicoquímicas que les confieren una gran resistencia a la oxidación. Las sustancias más conocidas son los sulfonatos perfluorados (SUPF) y los carboxilatos perfluorados (CAPF). Los CAP forman parte de los contaminantes orgánicos persistentes, bioacumulativos y tóxicos, contemplados en la convención de Estocolmo (EU, 2006). Canadá prohibió la importación el uso de algunos ácidos carboxílicos perfluorados de cadena larga debido a sus efectos sobre la salud pública y el medio ambiente (Canadian Government Department of the Environment, 2008). En 2002, la EPA publicó un importante reglamento para regular la importación y la producción de algunos productos químicos conteniendo perfluorooctanil (EPA, 2002) y en 2006 estableció un programa que contempla la eliminación de estos compuestos en 2015.

5. Conclusiones

- Se ha presentado una problemática ambiental seria que debe ser tomada en cuenta y estudiada sistemáticamente
- Los efectos de los contaminantes emergentes en la salud pública son evidentes y podrían agravarse en un futuro de no hacer nada al respecto
- Reforzar capacidades de laboratorio, con la compra de equipo y el desarrollo de técnicas analíticas para su identificación en las diferentes matrices ambientales
- Efectuar estudios ambientales (aguas superficiales, subterráneas y sedimentos).
- Realizar estudios de
 - o biodisponibilidad
 - o degradación
 - o toxicidad
- Desarrollar tecnologías para su eliminación en aguas residuales (AOX, biodegradación) y agua para consumo humano

- Formar grupos interdisciplinarios interinstitucionales (sinergias y optimización de recursos)
- Formación de personal y grupos de investigación (RETAC)
- Regulación de estos compuestos por parte de agencias gubernamentales
- Campañas de creación de conciencia ecológica contra el uso indiscriminado de productos químicos de uso cotidiano e industrial

6. Bibliografía

Canadian Government Department of the Environment. (2008) Perfluorooctanesulfonate and its salts and certain other compounds regulations. Canada Gazette. Part II 142, 322-1325.

CAS, American Chemical Society, Disponible en: <http://www.cas.org/index.html>

Damià Barceló. (2003) Emerging pollutants in water analysis *TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 22, Pages xiv-xvi*.

EMEA. N (1998). Environmental risk assessment for veterinary medicinal products other than GMO-containing and immunological products, EMEA, London (EMEA96).

Environment Canada. (2001) Nonylphenol and its ethoxylates: Priority substances list assessment report. Report No. EN40-215-57E.

Environment Canada. (2002) Canadian environmental quality guidelines for nonylphenol and its ethoxylates (water, sediment and soil). Scientific Supporting Document. Ecosystem Health: Sciencebased solutions report 1 – 3. National Guidelines and Standard Office. Environmental Quality Branch, Environment Canada, Ottawa.

EPA (2002) Rules and regulations. United States Federal Register 67, pp 72854-72867.

EU (1988) Council Directive 88/146/EEC for prohibiting the use in livestock farming of certain substances having a hormonal action.

EU (1998) Council Directive on the Quality of Water Intended for Human consumption, 98/833/CE.

EU (2000) Working document on sludge, Third Draft, European Union, Brussels, Belgium, April 27, 2000.

EU (2001) European Union. Decision No. 2455/2001/EC of the European Parliament and the Council of 20 November /2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending directive 2000/60/EC, Off.J. L331 (15/12/2001).

EU (2003) Directive 2003/53/EC, relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol ethoxylate and cement), Luxembourg: European Parliament and the Council of the European Union.

EU (2006) Directive 2006/122/EC of the European Parliament and the Council of 12 December 2006. Official Journal of the European Union, L/372/32-34, 27.12.2006.

FDA (1998) Guidance for Industry-Environmental Assessment of Human Drugs and Biologics Applications, Revision 1, FDA Center for Drug Evaluation and Research, Rockville, USA.

L. Damià Barceló, María José López de Alda. (2008) Contaminación y calidad química del agua: El problema de los contaminantes emergentes

Martínez de Bascarán G.. (2003) La contaminación emergente. Una nueva amenaza en la contaminación de las aguas

Salgot, M., Huertas, E., Weber, S., Dott, W., and Hollender, J.. (2006) Wastewater reuse and risk: definition of key objectives. Integrated Concepts in Water Recycling. Peer-reviewed by ICWR200.

UNEP (2003) Stockholm Convention: Master List of Actions: on the reduction and /or elimination of the releases of persistent organic pollutants (fifth ed.), United Nations Environmental Programme, Geneva, Switzerland.

Contaminantes emergentes: aspectos químicos microbiológicos y de salud

J. E. Cortés Muñoz¹

¹Instituto Mexicano de Tecnología del agua (IMTA). Jiutepec, Mor., México.
jucortes@tlaloc.imta.mx

Resumen. El capítulo presenta un panorama general acerca de los problemas relacionados con evaluar los riesgos a la salud pública asociados con exposiciones a contaminantes emergentes, partiendo de que en la actualidad, en países como México, aún existe un proceso de transición epidemiológica retardada, es decir se ha logrado reducir la mortalidad por enfermedades infecciosas y se ha incrementado la mortalidad por enfermedades crónico-degenerativas, pero las tasas de morbilidad por infecciones respiratorias y gastrointestinales continúan siendo altas, principalmente en subpoblaciones sensibles como son los menores de cinco años y ancianos. La interrogante es que peso tendrían las exposiciones ambientales en este proceso de transición, si se tiene evidencia del uso de grandes volúmenes de compuestos químicos industriales, fármacos y productos para el cuidado personal y la higiene.

Palabras clave: salud pública, riesgo, exposición, químico, microbiológico

1. Introducción

La Organización Mundial de la Salud (OMS), define la salud como el “*estado de completo bienestar físico, mental y social y no solamente como la ausencia de enfermedad*” (OMS, 2012); es posible que en esta definición haya elementos de subjetividad, pero sin duda, la salud depende de nuestra capacidad para comprender y gestionar las interacciones existentes entre las diversas actividades humanas con el medio ambiente físico (aire, suelo y agua) y biótico. Salud y medio ambiente es un tópico complejo, pues si bien los desarrollos científicos y tecnológicos han mejorado las condiciones de vida de la humanidad, los intereses asociados a estos desarrollos y el constante crecimiento poblacional, al demandar mayores volúmenes de agua tanto para consumo directo, como para la producción alimentaria y de otros productos necesarios para el bienestar cotidiano, generan una gran presión sobre el medio ambiente y en particular sobre los recursos hídricos, que se agudiza en las zonas áridas y semiáridas en donde los diversos sectores de usuarios compiten por un recurso que es limitado y que se sabe es vital para la salud y el desarrollo.

Al problema de escasez de agua, se agrega el de la contaminación, ya que durante décadas toneladas de excretas y de sustancias biológicamente activas, han sido vertidas sin reparar en las posibles consecuencias sanitarias y ambientales, por ende, la disponibilidad de agua debe entenderse no sólo en términos de la cantidad sino también de su calidad, definida ésta a través de una serie de parámetros físicos, químicos y microbiológicos, que aseguren su inocuidad para la salud humana y la vida silvestre.

Así, el acceso al agua limpia representa grandes retos para la ciencia, la tecnología y gestión: disponibilidad de agua; conocimiento de la transformación y destino de los contaminantes químicos en el ambiente; diversidad, persistencia y resistencia microbianas; infraestructura para el tratamiento de agua; reúso del agua, reciclamiento y recarga de acuíferos con fines potables; infraestructura y métodos de laboratorio; estudios

de riesgos toxicológicos y microbiológicos por exposiciones ambientalmente relevantes; regulación y vigilancia de la calidad del agua; biomonitorio y sostenibilidad ambiental.

2. Naturaleza del riesgo

En la literatura es posible identificar diferentes conceptos de riesgo, en su forma más simple, es la posibilidad de sufrir una pérdida, un efecto adverso o daño, lo que implica dos conceptos básicos: a) la probabilidad de que ocurra un evento y b) la severidad de tal evento, ambos como consecuencia de la frecuencia e intensidad de la exposición a uno o más factores de riesgo. Para fines del presente trabajo, con base en las definiciones de la Organización Mundial de la Salud, se distinguen dos tipos de riesgo:

- a) Riesgos tradicionales. Son los vinculados con la pobreza y deficiencias en el desarrollo, tales como la falta o limitaciones en el acceso a los servicios de abastecimiento de agua potable y alcantarillado, servicios de limpieza urbana, vivienda, contaminación intramuros por combustión de carbón, petróleo u otros combustibles.
- b) Riesgos modernos. Aquellos relacionados con el desarrollo pero que carecen de medidas de protección claras, significando riesgos ambientales para la salud de las comunidades potencialmente expuestas a contaminantes emergentes y no regulados, a través del uso y consumo de agua.

Con relación a los riesgos tradicionales, para la protección de la salud pública el primer punto es por supuesto tener acceso a los servicios de saneamiento y agua para satisfacer las necesidades básicas, higiene personal y de la vivienda.

2.1. Cantidad de agua y salud

Diversos grupos de investigación, así como agencias de salud y medio ambiente nacionales e internacionales, coinciden en que muchos de los grandes problemas que enfrenta la humanidad en el presente siglo, están relacionados con la disponibilidad de agua en términos de la cantidad y calidad, para Heathwaite (2010) son numerosos los factores que actúan como estresantes sobre esta disponibilidad, destacando entre otros, el crecimiento poblacional, el cambio climático, cambios en el uso del suelo y las demandas sobre los recursos hídricos.

Si la población aumenta, la demanda del volumen también se incrementará, derivado de las necesidades básicas (consumo, higiene y promoción de la salud) y el desarrollo económico y social. En general, no hay entendimiento ni consenso sobre los requerimientos mínimos de agua *per capita*, que aseguren un adecuado desarrollo para una población que pasó de 2,659 millones de personas en 1950 a 7,000 millones en 2011 (UNFPA, 2011); las estimaciones oscilan entre 7.5 litros/persona/día (L/p/d) como mínimo bajo condiciones críticas (Howard y Bartram, 2003) y 20 a 4,654 L/p/d (Chenoweth, 2008), dependiendo de si se consideran o no, los requerimientos para el desarrollo económico y promoción de la salud (Tabla 1).

Tabla 1 Estimaciones de los requerimientos mínimos de agua per capita

| Autor | L/p/d | Observaciones |
|--|--------------|--|
| Howard y Bartram (2003); Gleick, 1996 | <5 | Agua para sobrevivir. No hay seguridad para el consumo y la factibilidad para la higiene depende de la posibilidad de practicarla en la fuente. La salud está comprometida en un muy alto grado |
| Howard y Bartram | 7.5 | Basado en los requerimientos de mujeres lactando, con un compromiso moderado de actividad física, en temperaturas por arriba del promedio. Sólo considera necesidades básicas. |
| WHO/UNICEF (2000) | 20 | Necesidades domésticas básicas de salud e higiene. El consumo puede estar asegurado, hay posibilidad de medidas higiénicas (lavado de manos, alimentos y ropa), la factibilidad del baño completo dependerá de si puede ocurrir en la fuente. La salud se encuentra altamente comprometida |

| Autor | L/p/d | Observaciones |
|---|--------------|--|
| Gleick (1996) | 50 | Necesidades domésticas básicas de salud e higiene. La salud se encuentra poco comprometida |
| Howard y Bartram (2003) | ≥100 | Todas las necesidades domésticas de salud e higiene. La salud se encuentra muy poco comprometida. |
| Shuval (1992) | 342 | Incluye los requerimientos de agua dulce esencial para la producción de alimentos, no incluye agua para la agricultura. La salud no se encuentra comprometida. |
| Falkenmark (1986) | 1,369 | Requerimientos en una sociedad moderna. Agua potable para una vida saludable |
| World Water Assessment Programme (2003) | 4,654 | Agua potable para una vida saludable |

Fuentes: adaptada de Chenoweth (2008) y Howard y Bartram (2003)

De alguna manera, estas diferencias reflejan dos problemas: a) la distribución desigual de la población y recursos hídricos (Kummu, *et al.*, 2010) y, b) la escasez de agua y estrés hídrico, que mueven por necesidad, a la reutilización y reciclamiento del agua, recarga artificial de acuíferos y búsqueda de fuentes alternativas para el abastecimiento. Es en este punto donde convergen los problemas de calidad del agua, derivados de los impactos de la actividad humana sobre la composición física, química y microbiológica de los sistemas acuáticos y los servicios que proporcionan. La contaminación y cantidad de agua en los ecosistemas acuáticos están estrechamente ligados dado que la concentración de un contaminante es igual a su masa por unidad de volumen de agua, lo que pragmáticamente visto significa: disminución de agua limpia para consumo humano y protección de la vida silvestre, deterioro ambiental y, mayor inversión para el tratamiento, uso, reutilización y reciclamiento del agua.

2.2. Saneamiento básico

Es un hecho, que las deficiencias en el abastecimiento de agua microbiológica y químicamente segura afectan de manera adversa a la salud humana, ya sea de manera aguda como ocurre en la hidrottransmisión de microorganismos patógenos o como factor de riesgo de enfermedades crónicas al ser fuente de exposición a agentes tóxicos tales como el arsénico y fluoruros (Hunter, *et al.*, 2010), subproductos de desinfección y una cantidad importante de compuestos orgánicos que han sido detectados en fuentes de abastecimiento.

Stevens, *et al.* (2008), estimaron que en México, durante el período de 2001 a 2005, el agua de calidad deficiente y la falta de saneamiento fueron responsables de 3,000 muertes anuales en niños, decesos que pudieron ser evitados, pues se ha documentado ampliamente que la hidrottransmisión de patógenos intestinales puede ser prevenida y así, es posible reducir hasta 2.78 veces el riesgo de enfermedades infecciosas intestinales, con mejoras en el abastecimiento de agua y saneamiento básico (Prüss, *et al.*, 2003).

Esto ha sido claro en México, como también lo muestran las estadísticas de cobertura de agua entubada y alcantarillado (CONAGUA 2011) y las tendencias en la mortalidad por enfermedades diarreicas en niños menores de cinco años a partir de 1995 (Tabla 1), así como el incremento en la esperanza de vida al nacer que pasó de 70.6 años en 1990 a 75.6 años en 2011 (CONAPO).

A partir de la década de 1970, han surgido cambios y las principales causas de defunción dejaron de ser mayormente infectocontagiosas para ser desde la década de 1990, las enfermedades crónicas no transmisibles y las ocasionadas por tumores malignos las que se han mantenido dentro de las cinco primeras causas de muerte en México (Tabla 2) según datos de la Secretaría de Salud (2011). La interrogante es en qué medida las exposiciones ambientales, específicamente los contaminantes químicos en agua, determinan la carga de enfermedades no transmisibles.

Es en este punto, en el que la presencia de contaminantes químicos en el ambiente cobra relevancia, particularmente con respecto a los contaminantes emergentes y los no regulados, que incluyen un amplio espectro de compuestos de origen antrópico tales como los productos de síntesis química y los generados indirectamente por actividades humanas (p. ej., los subproductos de desinfección del agua y metabolitos de fármacos), así como otros productos y subproductos de origen natural (como p. ej., la geosmina y las cianotoxinas).

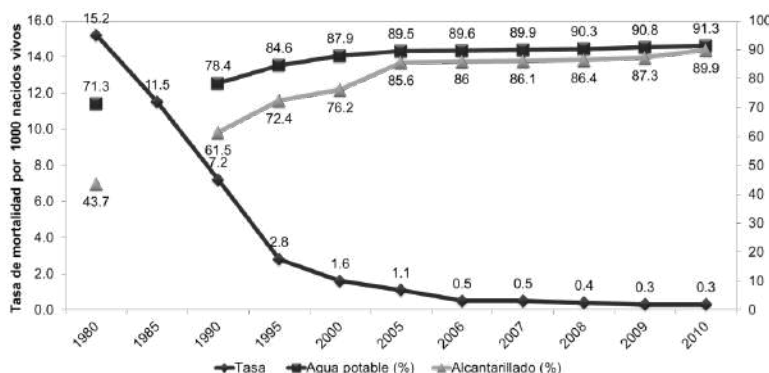


Figura 1 Relación posible de la cobertura de agua entubada y alcantarillado en el decremento de la tasa de mortalidad por enfermedades diarreicas en menores de cinco años

Fuente: CONAGUA, 2011

Tabla 2 Cinco principales causas de muerte en población general durante el período 1950-2008

| | 1950 | 1960 | 1970 | 1980 | 1990 | 2000 | 2008 |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---------------------------------------|---|--------------------------|--------------------------|
| 1 | Gastroenteritis y colitis | Gastroenteritis y colitis | Neumonía e influenza | Accidentes | Enfermedades del corazón | Enfermedades del corazón | Enfermedades del corazón |
| 2 | Neumonía e influenza | Neumonía e influenza | Enteritis y otras enfermedades diarreicas | Enfermedades infecciosas intestinales | Tumores malignos | Tumores malignos | Diabetes mellitus |
| 3 | Enfermedades propias de la infancia | Enfermedades propias de la infancia | Accidentes, envenenamiento y violencia | Neumonía e influenza | Accidentes | Diabetes mellitus | Tumores malignos |
| 4 | Paludismo | Enfermedades del corazón | Enfermedades del corazón | Enfermedades del corazón | Diabetes mellitus | Accidentes | Accidentes |
| 5 | Enfermedades del corazón | Accidentes | Causas perinatales | Tumores malignos | Ciertas afecciones originadas en el período perinatal | Enfermedades del hígado | Enfermedades del hígado |

Fuente: Secretaría de Salud, 2011

2.3. Contaminantes químicos emergentes y su relevancia para la salud pública

Hay miles de compuestos químicos necesarios para el crecimiento económico, bienestar y salud, incluyendo químicos industriales, plaguicidas, medicamentos, productos para la higiene y cuidado personal, moléculas farmacológicamente activas e ingredientes “inertes”, que constituyen una fuente ambiental de exposición humana a xenobióticos potencialmente significativa y para los cuales la información toxicológica es limitada o simplemente no existe, por tanto, se carece de información fundamental para fijar

estándares regulatorios y otras medidas cuyo objetivo es la protección de la salud pública y de los ecosistemas.

Además, si bien el universo de contaminantes orgánicos pudiera parecer vasto, el de los potenciales compuestos escapa al universo conocido; estas consideraciones conllevan una gran incertidumbre asociada a la especificidad, sensibilidad y precisión de los métodos analíticos y de estimación de riesgos ambientales y a la salud pública, lo cual aunado con el actual estilo de vida, será un proceso en ascenso, lo que resulta un reto para la evolución y diseño de sistemas de monitoreo ambiental y biológico viables.

3. Patógenos emergentes y reemergentes

El Instituto de Medicina de Estados Unidos, definió a las infecciones emergentes como cualquier infección que tenga alguna de las siguientes cualidades: a) sea de nueva aparición en una población dada; b) emerja después de no haber estado presente durante algún tiempo, esto es re-emerja; c) infecciones resistentes a medicamentos e, d) infecciones cuya incidencia en humanos se haya incrementado en las últimas dos décadas o bien tienda a incrementarse en el futuro cercano.

De las 1,407 especies de microorganismos que se sabe causan enfermedades en seres humanos, 177 (13%) especies se consideran emergentes o reemergentes y, de ellas, 77 (37%) son virus o priones; 54 (10%), bacterias; 22 (7%), hongos; 14 (25%), protozoos y 10 (3%), helmintos. Estos patógenos no están asociados con un hospedero animal específico, pueden persistir en los reservorios animales diversos, ya sean mamíferos o no, y poseen una flexibilidad biológica que les permite aprovechar las oportunidades epidemiológicas que se presentan (Woolhouse and Sonya, 2005). Esta característica se manifiesta en la amplia gama de situaciones que llevan a la aparición de enfermedades emergentes o reemergentes en nuevas áreas geográficas o poblaciones: cambios genéticos en organismos conocidos, cambios ecológicos, de uso del suelo, desarrollos agrícolas, cambios demográficos y de conducta humana, comercio y viajes internacionales, desarrollos tecnológicos e industriales, adaptación de los microorganismos y cambio, ruptura de las medidas de salud pública y otros factores socioeconómicos.

Así, los paradigmas de la microbiología sanitaria tradicional actualmente están siendo cuestionados, por la emergencia de patógenos (Tabla 2) que muestran una gran tolerancia a factores ambientales e incluso a estrés ambiental, además de resistir procesos de desinfección estándar y aún algunos mejorados, presentar dificultad para mantener tasas de remoción consistentes en procesos de filtración estándar debido a su tamaño (<10 µm), pategenicidad potencial asociada con la hidrotransmisión y dificultad para operar nuevas tecnologías de tratamiento y balancear la reducción microbiana con el cumplimiento de los estándares de subproductos de desinfección (Crockett, 2007):

Tabla 3 Patógenos emergentes de interés en agua potable y aguas residuales

| LISTADO DE MICROORGANISMOS EMERGENTES, CANDIDATOS A SER REGULADOS EN ESTADOS UNIDOS) | | OTROS MICROORGANISMOS HIDROTRANSMISIBLES CON POTENCIAL EMERGENTE | |
|--|---|--|---------------------------------|
| <i>Acanthamoeba</i> | Cianobacterias | <i>Entamoeba histolytica</i> | <i>Enterocytozoon bienersi</i> |
| Adenoviruses | Echovirus | <i>Toxoplasma gondii</i> | <i>Escherichia coli</i> 0157:H7 |
| <i>Aeromonas hydrophila</i> | <i>Helicobacter pylori</i> | <i>Giardia lamblia</i> | <i>Legionella pneumophila</i> |
| Calicivirus | Microsporidia | <i>Cryptosporidium parvum</i> | Virus Norwalk |
| Coxsackievirus | <i>Mycobacterium avium intracellulare</i> | <i>Encephalitozoon intestinalis</i> | Poliovirus |

Fuente: Crockett, 2007

En México, de 541 muestras clínicas (heces fecales de consistencia y características diversas) de menores de 14 años, Bernal *et al.* [1998] observó que de 158 muestras positivas, 25.9% correspondieron a *Cryptosporidium parvum*; 11.4%, a *Cyclospora cayetanensis*; 62.0% a *Isospora belli* y, un caso de *Blastocystis hominis*. Lo cual indica que debe haber una mayor atención en la vigilancia epidemiológica y ambiental de patógenos específicos.

El cólera, un padecimiento reemergente, es el mejor ejemplo de un patógeno reemergente hidrotransmisible. En las Américas se registraron más de un millón de casos y cerca de 10,000 defunciones, desde el inicio de la epidemia en 1991. En México esta enfermedad infecciosa de origen hídrico se encuentra totalmente controlada, no obstante, en el período de 2005 a 2007 la Comisión Federal para la Prevención de Riesgos Sanitarios, documentó algunos brotes de diarrea aguda con aislamiento de *V. cholerae* y otros patógenos entéricos, así como brotes asociados a *Vibrio parahaemolyticus* y *V. cholerae* No O1 (O:139 positivo).

4. Contaminantes químicos emergentes

Globalmente, no se identificó un listado aceptado o definido de contaminantes emergentes en el ambiente; sin embargo, existen intentos por priorizarlos bajo criterios diversos, entre los que destacan: concentraciones en muestras ambientales, frecuencia con la cual se detectan, transporte entre los diferentes compartimientos ambientales, ubicuidad ambiental, persistencia, reactividad de la molécula original y sus metabolitos, biomagnificación a través de la cadena trófica, bioacumulación, toxicidad, peso de la evidencia para un efecto terminal, volumen de producción y remoción en los sistemas de tratamiento de agua.

Con esta base, en la primera fase del presente proyecto se identificaron 50 contaminantes (Tabla 1) de importancia potencial alta en México, destacando los volúmenes de uso, relevancia en salud pública, el interés por su acción toxicológica y el interés científico por su mecanismo de acción (Cortés, *et al.*, 2009).

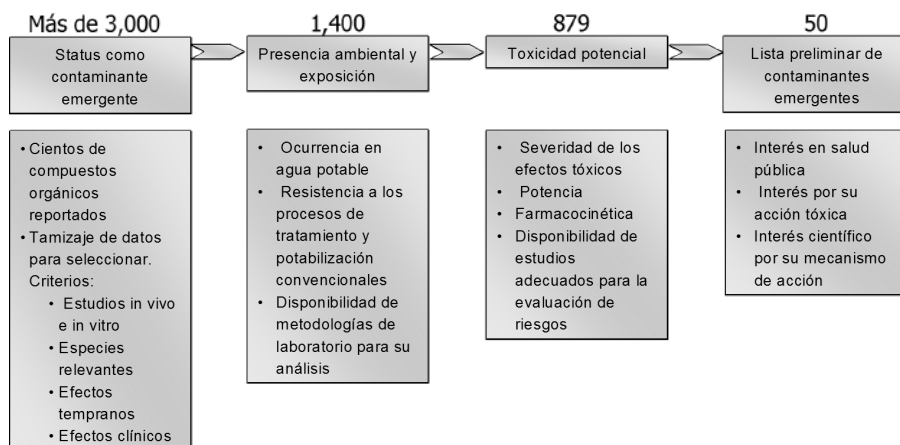


Figura 2 Proceso de selección de 50 contaminantes emergentes prioritarios en México

Cabe señalar que de las 879 moléculas identificadas como prioritarias por su toxicidad potencial, 450 son disruptores endocrinos; 365 tienen potencial para causar toxicidad del desarrollo; 227 son neurotóxicas; 92 son carcinógenos reconocidos (hay evidencia epidemiológica de causalidad) y, 88 tienen potencial tóxico reproductivo. Los compuestos identificados como prioritarios en México son los listados en la Tabla 4, y es importante considerar que en la actualidad los antibióticos son medicamentos regulados y su venta requiere receta médica.

Tabla 4 Listado de contaminantes químicos emergentes propuesto para México

| GRUPO | OBSERVACIONES | COMPUESTOS |
|------------------------------------|--|---|
| Esteroides y hormonas | Endocrinos. | 1 Estradiol |
| | Asociado a algunos tipos de cáncer | 2 Testosterona |
| | Alta tasa de uso, p. ej., anticonceptivos, | 3 Estrona |
| | terapia de reemplazo hormonal | 4 α -etinilestradiol |
| | | 5 β -etinilestradiol |
| Productos para el cuidado personal | Uso diario y generalizado | 6 Galaxolida |
| | Ubicuos en el ambiente acuático | 7 Tonalida y otros PCP |
| | Datos de monitoreo ambiental y en humanos sugieren persistencia y bioacumulación de los almizcles | 8 Triclosán (enjuague bucal) |
| | | 9 Oxibenzona |
| | | 10 DEET (repelente de insectos) |
| Industriales | Ubicuos en el ambiente acuático | |
| | Algunos subproductos son más tóxicos que la molécula original | 11 Pentaclorofenol (PCP) |
| | Algunos persistentes y bioacumulables | 12 Nonilfenoles |
| | | 13 Bisfenol A |
| | Algunos asociados a: disrupción endocrina, cáncer y daño en sistema nervioso central y otros órganos y sistemas | 14 Bis-2-etilhexilftalato |
| | | 15 Compuestos organoestánicos (organotinas) |
| | | 16 Butilbencilftalato (BuBeP) |
| Fármacos | | 17 Ácido mefenámico |
| | | 18 Sulfasalazina |
| | | 19 Ibuprofeno |
| | | 20 Diclofenaco |
| | | 21 Nimesulida |
| | | 22 Ketoprofeno |
| | | 23 Metil de Ácido Salicílico |
| | | 24 Ácido mefenámico |
| | | 25 Gemfibrozil |
| | | 26 Ácido clofibrico y metabolitos |
| | | 27 Bezafibrate |
| | | 28 Carbamacepina |
| | | 29 Salvasartán |
| | | 30 Metilprednisolona |
| | | 31 Taladafilo |
| Antibióticos | Mayor consumo en México | 32 Dexametasona |
| | Algunos han sido detectados en aguas residuales y efluentes tratados | 33 Clorfenamina |
| | Liberación constante al ambiente | 34 Astemisol |
| | Efectos desconocidos a organismos no blanco | 35 Amlodipino |
| | | 36 Diltiazem |
| | | 37 Pentoxifilina |
| | | 38 Avilamicina |
| | | 39 Metoprolol |
| | | 40 Citrato de sildenafil |
| | Se ha demostrado selección de cepas resistentes a antibióticos circulando en el ambiente. Uso indiscriminado en México, tanto en medicina humana como en veterinaria | 41 Sulfametoaxol |
| | | 42 Trimetoprima |
| | | 43 Ciprofloxacino |
| | | 44 Roxitromicina |
| | | 45 Norfloxacino |
| | | 46 Sulfadiazina |
| | | 47 Cloranfenicol |
| | | 48 Conazol |
| | | 49 Imidazoles y triazoles |
| | | 50 Sulfacloropiridazina |

Es importante enfatizar en que para la mayoría de los contaminantes emergentes, la ocurrencia, evaluación del riesgo a la salud pública e información ecotoxicológica es prácticamente nula, o no está disponible, por lo que no puede predecirse cuáles serían sus efectos en humanos y organismos acuáticos. La evidencia de los efectos en humanos, es escasa, ya que los datos que se tienen se originan en estudios de caso por exposiciones en poblaciones laborales, poblaciones altamente expuestas o exposiciones agudas accidentales y/o voluntarias (Figura 4).

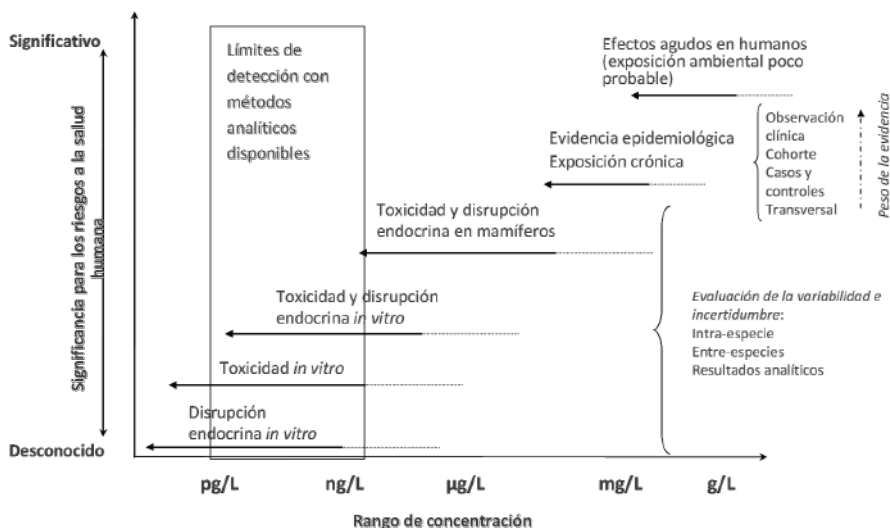


Figura 3 Peso de la evidencia, en la evaluación de riesgos a la salud pública por exposiciones a contaminantes en agua (adaptado de Asano y Cotruvob, 2004)

5. Conclusiones

Existen diversos métodos y herramientas para la evaluación de riesgos sanitarios y ambientales asociados con exposiciones a contaminantes emergentes; no obstante, solamente algunos modelos predictivos de las concentraciones en agua han sido validados, lo que dificulta la posibilidad de llevar a cabo estudios de evaluación de riesgos adversos a la salud pública, y si bien para algunos xenobióticos existe evidencia de toxicidad obtenida mediante ensayos in vivo e in vitro, la incertidumbre derivada de los ensayos agudos con altas concentraciones y con organismos de características evolutivas diferentes, impide generalizar y asumir que no existe riesgo para la población humana. Posiblemente el uso de aproximaciones toxicogenómicas y probabilísticas además de las técnicas de modelación estructura-actividad, podrían ayudar a una mejor interpretación de los factores de incertidumbre.

6. Bibliografía

- T. Asano and J. Cotruvob. (2004). Groundwater recharge with reclaimed municipal wastewater: health and regulatory considerations. *Water Research*. 38: 1941–1951
- J. Chenoweth. (2008). Minimum water requirement for social and economic development. *Desalination*. 229: 245-256.
- CONAGUA. (2011). Estadísticas del agua en México 2011. Comisión Nacional del Agua. México. México. 181 pp.
- CONAPO. Indicadores demográficos 1990-2050. República Mexicana. Consejo Nacional de Población. <http://www.conapo.gob.mx>. Consultado 6 de marzo de 2012.
- C. Crockett. (2007). The role of wastewater treatment in protecting water supplies against emerging pathogens. *Critical review. Water Environment Review*. 79(3): 221-232P.
- Gleick. Basic water requirements for human activities: meeting basic needs. *Water International*. 21: 83-92.
- A.L. Heathwaite. (2010). Multiple stressors on water availability at global to catchment scales: understanding human impact on nutrient cycles to protect water quality and water availability in the long term. *Freshwater Biology*. 55(suppl 1): 24-257.

G. Howard and J. Bartram. (2003). *Domestic water quantity, service level and health*. World Health Organization. Geneva, Switzerland. 33 pp.

P. Hunter, A.M. MacDonald, R.C. Carte. (2010). Water supply and health. *PLoS Medicine*. 7(11): e1100361. doi:10.1371/journal.pmed.1000361.

R. Judson, K. Houck, R. Kavlock, T. Knudsen, M. Martin, H. Mortensen, D. Reif, D. Rotroff, I. Shah, A. Richard, and D. Dix, (2010). *In vitro* screening of environmental chemicals for targeted testing prioritization: The ToxCast Project. *Environ Health Perspect*. 118: 485-492.

M. Kummu, P. J. Ward, M. de Moel and O. Varis. (2010). Is physical water scarcity a new phenomenon? Global assessment of water shortage over the last two millennia. *Environ. Res. Lett*. 10 pp. doi:10.1088/1748-9326/5/3/034006.

Organización Mundial de la Salud. Preguntas frecuentes. <http://www.who.int/suggestions/faq/es/>. Consultado 29 de febrero de 2012

Secretaría de Salud. (2011). Perfil epidemiológico de los tumores malignos en México. Subsecretaría de Prevención y Promoción de la Salud. Dirección General de Epidemiología. 198 pp.

G. Stevens, R. Dias, M. Ezzati. (2008). The effects of 3 environmental risks on mortality disparities across Mexican communities. *PNAS* 105(44) 6 pp. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0808927105.

UNFPA. (2011). Estado de la población mundial 2011. Fondo de Población de las Naciones Unidas. New York, USA. 124 pp.

Woolhouse, M., and S. Gowtage-Sequeria. (2005). Host range and emerging and reemerging pathogens. *Emerging Infectious Diseases*. 11(12): 1842-1847.

Tipo y relevancia de las fuentes de compuestos emergentes y aspectos toxicológicos

Pica Granados Yolanda¹

¹ Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). Jiutepec, Mor. México.
ypica@tlaloc.imta.mx

Resumen. En agosto de 2012 la “American Chemical Society Chemical Abstracts Service” tenía indexadas casi 68 millones de sustancias orgánicas e inorgánicas (sin considerar secuencias tales como proteínas y nucleótidos), de las cuales más de 20 millones de sustancias se encuentran comercialmente disponibles. Como se ha observado, los PPCP incorporan una larga lista de sustancias que preocupan debido a su potencial como moduladores de procesos biológicos y endocrinológicos los cuales, una vez dispuestos en el ambiente afectan importantes procesos fisiológicos de especies no-objetivo (non-target) tales como el desarrollo, la reproducción, la diferenciación y la homeostasis celular. A nivel mundial el consumo de fármacos es creciente, se cifra en cantidades de toneladas por año, que son similares o incluso superiores a las reportadas para plaguicidas y principalmente por el potencial de estas sustancias que bajo esquemas de exposición del orden de ng/L, son capaces de actuar como moduladores biológicos de la actividad endocrina (EMC) en cualquier especie, incluido el hombre (ERAPharm Project, 2010), afectando los procesos de síntesis, secreción, transporte, enlace, acción y eliminación de las hormonas naturales en un organismo o de su progenie, los cuales son responsables del mantenimiento de la homeostasis, reproducción, desarrollo, crecimiento y comportamiento de los organismo.

Palabras clave: fármacos, productos de cuidado personal, actividad endocrina

1. Introducción

Durante décadas la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos clásicos, los cuales, en su mayoría, son no polares, tóxicos, persistentes y bioacumulables. Como ejemplos tenemos a los hidrocarburos aromáticos policíclicos, a los policlorobifenilos y a las dioxinas (Barceló, 2003). Sin embargo, en años recientes, el avance tecnológico y científico ha permitido el desarrollo de herramientas analíticas de mayor sensibilidad, mediante las cuales ha sido posible detectar una enorme diversidad de compuestos cuya presencia en el ambiente había pasado inadvertida. Gran número de ellos son moléculas asociadas a la producción de la industria química, pero muchas más son sustancias estrechamente vinculadas a las necesidades alimentarias, de salud y domésticas del hombre que de manera cotidiana se liberan al ambiente, con escaso conocimiento de las implicaciones ambientales de esta clase de contaminación a la que se le ha denominado emergente.

En agosto de 2012 la “American Chemical Society Chemical Abstracts Service” tenía indexadas casi 68 millones de sustancias orgánicas e inorgánicas (sin considerar secuencias tales como proteínas y nucleótidos), de las cuales más de 20 millones de sustancias se encuentran comercialmente disponibles. De ellas, solo alrededor de 295,000 se encuentran bajo control de inventario o reguladas por alguna agencia internacional, entre las cuales, figuran principalmente las de países de Europa, Canadá, E.U, Corea, Japón y Australia, entre otros. (ACS., CAS, 2012). Los contaminantes emergentes, han sido definidos por la Environmental Protection Agency (EPA, 1990) y

otras agencias internacionales, como aquellas sustancias que no tienen estándares que las regulen y que son potenciales agentes de daño o de efectos deletéreos a la vida silvestre, acuática y/o terrestre, incluyendo al hombre, toda vez que no son necesariamente nuevas sustancias y a su vez algunas de ellas han sido creadas para inducir efectos biológicos a muy bajas dosis, como es el caso de los fármacos. Los compuestos emergentes se han agrupado en las siguientes cinco categorías para facilitar su estudio; Esteres de Difenilos Polibromados (PBDE) o retardantes de flama, perfluorocarbonados (PFOA), Compuestos Orgánicos Persistentes (COP) que incluyen a plaguicidas de primera generación como el DDT y toxafeno, policlorobifenilos (PCB), dioxinas y furanos, Fármacos y Productos de Cuidado Personal (PPCP), Moduladores Endocrinos, también conocidos como Compuestos de Disfunción Endócrina (EMC) y productos de nanotecnología, sin embargo dicha división es arbitraria, ya que algunos compuestos comparten características de algún otro grupo, como es el caso de los EMC, donde se pueden incluir compuestos de las otras categorías (Chapman, 2001; Hardy *et al.*, 2003; Dietz, *et al.*, 2004; Kannan *et al.*, 2005).

2. Fármacos y Productos de Cuidado Personal

Los fármacos y productos de cuidado personal (PPCP por sus siglas en inglés) se definen como todas aquellas sustancias de uso cotidiano en el aseo personal y doméstico, y fármacos obtenidos por prescripción o adquiridos de forma directa, fármacos de uso veterinario, agentes químicos empleados para diagnóstico clínico (ej. medios de contraste de rayos X), nutracéuticos (suplementos alimenticios), y algunos productos de consumo como la nicotina y cafeína, entre otros (<http://www.epa.gov/ppcp/>).

2.1 Productos de cuidado personal

Los productos de cuidado personal que contienen contaminantes considerados emergentes son los jabones, perfumes, desinfectantes, sprays, desodorantes, acondicionadores para después de afeitar y bloqueadores solares, así como todos aquellos productos para la limpieza del hogar (ej. limpiadores, detergentes, desinfectantes, sprays, desodorantes, y aromatizantes, etc.). En todos ellos se emplean una gran cantidad desinfectantes, fragancias y almizcles sintéticos cuyo elevado consumo se encuentra documentado para Europa y E.U. (figura 1), sin embargo es de esperar que igualmente suceda para otras regiones del mundo.

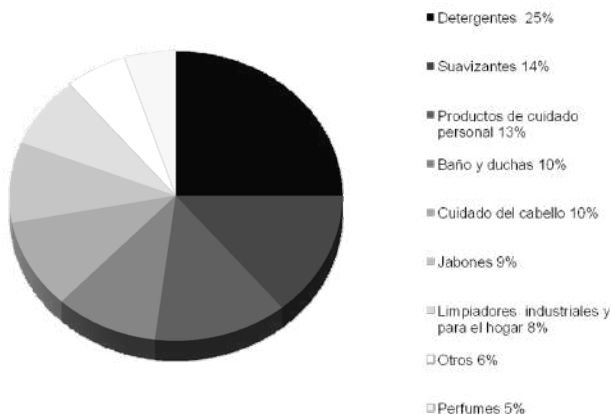


Figura 1 Uso de fragancias para varios propósitos en países de la Unión Europea

De estos contaminantes los que más preocupan son los almizcles policíclicos sintéticos, los bloqueadores solares, detergentes y desinfectantes. Los almizcles policíclicos sintéticos, son conocidos como AHTN y HHCB, del primero se producen 4500 toneladas por año en los E.U. y del HHCB se sintetizan más de 5000 toneladas anuales alrededor del mundo (Kannan *et al.*, 2005), ambos compuestos son empleados para la producción global de PCP que contienen fragancias. Los almizcles policíclicos son poco solubles en agua y tienden a absorberse en la materia orgánica y en los tejidos de organismos, lo mismo ocurre con los bloqueadores solares, que se constituyen por moléculas aromáticas conjugadas con grupos carboxilo las cuales le confieren propiedades lipofílicas y al ser liberados en el ambiente durante las actividades recreativas humanas, haciendo posible su incorporación en los tejidos de animales expuestos.

Respecto a los detergentes, sus moléculas se encuentran diseñadas para romper la tensión superficial del agua y así favorecer la acción de limpieza. La mayoría de los detergentes contienen n-dodecilbensensulfonato de sodio el cual es el activo en productos de limpieza corporal, doméstica y de cosméticos. Estas moléculas anfotéricas se constituyen por una parte hidrofílica, formada por cadenas alquiladas (ésteres alquilfenólicos o alquibencénicos), y una parte hidrofóbica formada por carboxilos, sulfatos, sulfonatos o fosfatos, etc. Las dos partes de la molécula interactúan tanto con compuestos polares como no polares así como con macromoléculas como las proteínas y celulosa, entre otras. Esta capacidad produce una reducción de la resistencia de las membranas y paredes celulares que seden al paso de sustancias y así mismo, aumenta la solubilidad de los compuestos presentes en el medio dejando a las células desprotegidas del estrés oxidativo y de la absorción de compuestos no deseables que causan toxicidad. En relación a los desinfectantes, se incluyen el hipoclorito de sodio, el triclocarban (TCC) y el triclosan (TCS). Los dos últimos son los de empleo más frecuente como activos de jabones, cosméticos y detergentes ya que son compuestos de gran utilidad para la eliminación de una amplia diversidad de microorganismos (bacterias gram positivas, negativas, hongos, levaduras y mohos), a pesar de sus bondades, estas moléculas al ser de limitada solubilidad en agua y de gran liposolubilidad, se bioacumulan, se bioconcentran en tejidos, persisten en el ambiente, y generan reacciones alérgicas en el ser humano además de interactuar con el sistema endocrino de organismos acuáticos alterando el funcionamiento de diversos procesos metabólicos asociados al crecimiento, reproducción y sobrevivencia.

2.2 Fármacos

En lo que respecta a los fármacos, Jjemba (2008) reportó algunas estimaciones sobre la intensidad de uso de las diversas sustancias. Las estimaciones fueron efectuadas con base en el número de prescripciones otorgadas a pacientes de los E. U. durante el periodo de 2003 a 2005, país que consume más de la mitad de los medicamentos producidos a nivel mundial. En dicho análisis, se observó que fueron suministrados más de 200 tipos distintos de fármacos mediante 2130, 2820 y 2310 millones de prescripciones para los años antes mencionados, respectivamente (figura 2). Los fármacos más ampliamente utilizados se agrupan principalmente en cuatro categorías; la primera corresponde a los antihipertensivos y fármacos para el sistema cardiovascular (antilipénicos, alfa y beta bloqueadores, diuréticos, inhibidores de ACE, vasodilatadores y anticoagulantes) que en suma corresponden al 24-27% de las prescripciones (527.4 – 601 millones de medicamentos) (tabla 1). Los antilipénicos controlan la concentración de lípidos en sangre que producen la arterioesclerosis, y el resto de ellos regulan el incremento de la angiotensina circulante así como la estimulación excedida de la actividad

del sistema simpático que induce a los receptores cardiacos beta y los receptores vasculares alfa a alterar su funcionamiento y ocasionar padecimientos cardiovasculares.

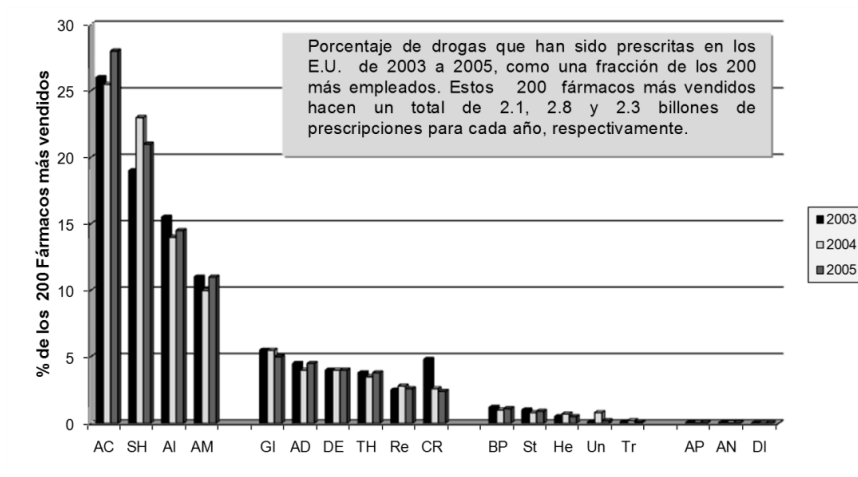


Figura 2 Principales fármacos suministrados en E.U. en el periodo 2003-2005

AC= Medicación Antihipertensión/cardiovascular, **SH=**Sedantes/antipsicóticos, **AI=**Analgésicos/antiinflamatorios, **AM=** Antimicrobianos (Antibióticos), **GI=** Gastrointestinales, **AD=**Antidiabetes, **DE=** Diuréticos/electrolitos, **TH=** Drogas tiroideas, **Re=** Respiratorias, **CR=** Anticonceptivos o terapia reproductora, **BP=**Biofosfonatos y otros fijadores de hueso (Osteoporosis), **St=** Esteroides, **He=** Hematológicos, **Un=** Nutricional, **Tr=**Triptan, **AP=**Antineoplasia, **AN=** Anestésicos, **DI=**Dopaminérgicos e inmuno moduladores. (Datos obtenidos de Jjemba, 2008).

De ellos, algunos estudios han demostrado que los receptores adrenérgicos que regulan la función cardiaca en humanos también lo hacen en peces (Nickerson *et al.*, 2001), anfibios (Devic., *et al.*, 1997) y aves (Yardeny *et al.*, 1986), de modo que la presencia de beta bloqueadores en el ambiente sugiere el riesgo de efectos potenciales a otra clase de organismos expuestos.

Los sedantes y antipsicóticos son sustancias que permiten regular los desbalances de serotonina, dopamina y noradrenalina implicados en toda clase de padecimientos psicóticos, estos medicamentos ocuparon el segundo lugar de prescripciones (19 al 23%) en las E.U. (tabla 2). Comparando estos datos con los reportados por Morgan y colaboradores (2005), se observó que en Canadá también los antihipertensivos, fármacos para el sistema cardiovascular y antipsicóticos ocupan los primeros lugares cubriendo el 54% de las prescripciones de ese país. Estos compuestos actúan sobre el cerebro y sistema nervioso. Los más populares en E.U. y en otros países son alprazolam, Zolof, paroxetina, Ambien y Lexapo, además de la carbamazepina, la cual es extensamente empleada en países desarrollados, con la excepción de E.U. (razón por la que no se incluye en la tabla 2), y aún más en países en vías de desarrollo como en México, donde se puede adquirir sin prescripción médica. Inicialmente, la carbamazepina se empleó solo para la epilepsia, sin embargo por ser un inhibidor de la neurotransmisión que actúa incrementando la acción del ácido γ -aminobutírico (GABA por sus siglas en inglés), el cual es neurotransmisor inhibitor del sistema nervioso central, su aplicación se extendió a tratamientos de esquizofrenia, manías agudas, desorden bipolar, episodios depresivos y

tratamiento del alcoholismo así como de otras adicciones (Ambrosio, 2002; Sternebring *et al.*, 1992; Bertschy *et al.*, 1997; Kudho, *et al.* 1998).

Tabla 1 Promedio de prescripciones de fármacos antihipertensivos y cardiovasculares suministrados en el periodo 2003-2005 (tomado de Jjemba, 2008)

| Fármaco Antihipertensivo/Cardiovascular | Terapéutica | % de Prescripciones |
|--|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Lipitor | Antilipémicos | 2.8 |
| Zocor | | 1.2 |
| Tricor | | 0.3 |
| Gemfibrozil | | 0.2 |
| Zetia | | 0.3 |
| Niaspan | | 0.2 |
| Lescol XL (fluvastatin) | | 0.1 |
| Lovastatin (Mevacor) | | 0.3 |
| Crestor (rosuvastatin) | | 0.3 |
| Norvasc (Lotrel) | Bloqueadores de canales de calcio | 1.9 |
| Verapamil HCl | | 0.4 |
| Diltiazem HCl | | 0.5 |
| Nifedipine ER | | 0.2 |
| Plendil (Felodipine) | | 0.1 |
| Metoprololtartato | Beta bloqueadores | 2.3 |
| Atenolol (clortalidone) | | 1.7 |
| Propanolol HCl (Inderal LA) | | 0.2 |
| Coreg (Carvedilol) | | 0.4 |
| Timololmaleato (Blocaderm) | | 0.1 |
| Bisoprolol/HCTZ (Zebeta) | | 0.2 |
| Hidroclorotiazide | Diurético | 1.8 |
| Lisinopril (Zetril) | Inhibidores ACE ¹ | 2.3 |
| Quinapril | | 0.4 |
| Lotensin (Benazepril) | | 0.3 |
| Enalaprilmaleato (Vasotec) | | 0.3 |
| Monopril (Fosinopriilsodico) | | 0.2 |
| Diovan HCT (Valsartan) | Angiotensores II | 1 |
| Cozaar (Hyzaar, Losartan) | | 0.7 |
| Avapro (Irbesartan) | | 0.2 |
| Atacand HCT | | 0.1 |
| Avalide | | 0.1 |
| Benicar HCT | | 0.4 |
| Viagra (sildenafil) | Vasodilatadores | 0.8 |
| Isosorbidemónitrato (Nonoket) | | 0.4 |
| Nitroquick (nitroglicerina) | | 0.1 |
| Cialis | | 0.2 |
| Plavix | Anticoagulante | 1 |
| Total | | 24 |

ACE¹ = Convertidor de Enzima Angiotensina

Tabla 2 Promedio de prescripciones para desordenes psicóticos y sedantes en el periodo 2003-2005 (tomado de Jjemba, 2008)

| Ansiolíticos | Terapéutica | % de prescripciones |
|-------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Alpranzonal (Xanax) | Sedante | 1.3 |
| Ambien (Zolpidem) | | 1.2 |
| Flomax (Tamsulosin) | | 0.3 |
| Diazepan (Valium) | | 0.4 |
| Detrol LA (Tolterodine) | | 0.2 |
| Skelaxin (Metaxalone) | | 0.2 |
| Temazeoan (Restoril) | | 0.3 |
| Aricept (donepezil) | | 0.2 |
| Ditropan XL (Oxybutinin) | | 0.2 |
| Terazosin HC (Hytrin) | | 0.2 |
| Percocet (Oxycodone) | | 0.1 |
| Hydroxyzine | | 0.2 |
| Doxasozin | | 0.2 |
| Butalbital | | 0.2 |
| Tizanidine | | 0.1 |
| Zolof (sertraline) | Antipsicótico | 1.3 |
| Paroxetina (Paxil) | | 1.0 |
| Fluoxetina HC (Prozac) | | 0.8 |
| Neurontin (Gabapentin) | | 0.7 |
| Lorezepam (Ativan) | | 0.8 |
| Risperdal (Risperidona) | | 0.3 |
| Zyprexa (Olanzapina) | | 0.3 |
| Concerta (Ritalin) | | 0.3 |
| Adderall XR(Amfetamina) | | 0.3 |
| Seroquel (Quetiapine) | | 0.3 |
| Depakote (Epival) | | 0.3 |
| Topamax (Tomiramate) | | 0.2 |
| Strattera (Atomoxentina HCL) | | 0.2 |
| Tussionex | | 0.1 |
| Lamictal | | 0.1 |
| Sales mezcladas de anfetamina | | 0.2 |
| Effexor XR (Venlafaxina) | Antidepresivo | 0.7 |
| Celexa (Citalapram) | | 0.5 |
| Wellbutrin | | 0.7 |
| Amitriptylina HCl | | 0.6 |
| Lexapro | | 1.2 |
| Trazodone HCL (Desyrel, Trialodine) | | 0.5 |
| Mirtazapina (Remeron) | | 0.2 |
| Cymbalta (duloxentina) | | 0.2 |
| Nortriptiline | | 0.1 |
| Clonazepan (Rivotril) | Antipsicótico/Sedante | 0.7 |
| PrometazinaHCl | | 0.5 |
| Buspirona | | 0.2 |
| Cyclobenzaprina HCL (Flexeril) | Hipnótico/Sedante | 0.5 |
| Corisoprodol (Soma) | Sedante Opiáceo | 0.4 |
| Dilantin | Anticonvulsivo | 0.2 |
| Total | | 19.4 |

El sistema de regulación neurológica del GABA se encuentra también presente en peces y responde a esta clase de sustancias, en especial a las benzodiacepinas. Algunos estudios recientes han mostrado que la exposición de peces a antipsicóticos como la fluoxetina genera respuestas alteradas de la reproducción e inmunidad y así mismo produce alteraciones del desarrollo larvario en el pez medaka (*Oryzias latipes*) y en el pez

cebra (*Danio rerio*) entre las cuales se incluyen: falta de movilidad embrionaria, edema pericárdico, aletas pectorales con poco desarrollo, deformación de la columna vertebral (lordosis) y microoftalmia, principalmente (Brooks, 2005; Pica-Granados *et. al.*, 2012) (fig. 3).

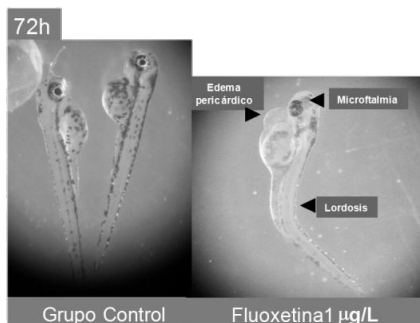


Figura 3 Efectos de la fluoxetina en el desarrollo larvario del pez cebra *Danio rerio*. (imagen tomada de Pica-Granados *et. al.*, 2012).

El estudio de Brooks y colaboradores, también señaló que fármacos como el Prozac, (fluoxetina) puede inducir la estimulación de la producción de ecdisona, ecdisterioides y hormonas juveniles en invertebrados que controlan la formación de huevos en insectos y así mismo, reportó deformaciones celulares en la microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. En el tercer grupo de importancia se encontró a los analgésicos y agentes antiinflamatorios (14-15%). Estos contemplan una gran diversidad de sustancias y de aplicaciones terapéuticas (figura 4), y en cuarto lugar se ubicó a los agentes antimicrobianos (10-11%) (Hensiek & Trimble, 2002). Estos dos grupos de sustancias también tienen un amplio empleo en la producción masiva de animales para consumo, actividad con la que se comparte la producción y consumo de ésta clase de fármacos de manera importante, principalmente en lo que respecta a antibióticos (tabla 4).

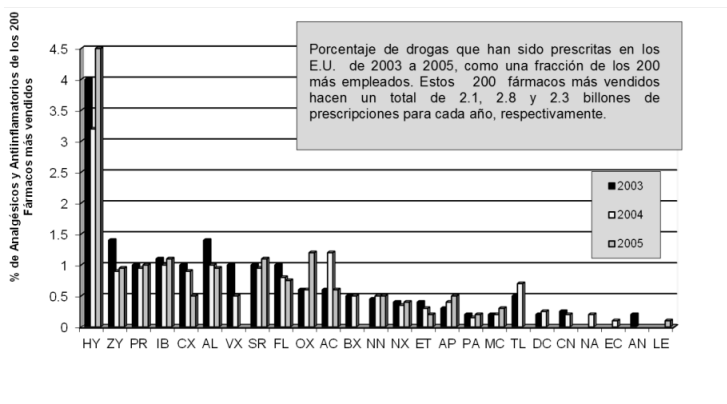


Figura 4 Analgésicos y antiinflamatorios suministrados en E.U. en el periodo 2003-2005

HY=Hidrocodona w/APAP, ZY= Zyrtec, PR=Napsilato de Propoxifeno w/APA(Darvocel), IB= Ibuprofeno (Motrin), CX=GCelebrex (celecoxib), AL=Allegra, VX=Vioxx (rofecoxib), SR=Singular, FL=Flonase, OX=Oxicotin, AC=Acetaminofen (Paracetamol o panadol), BX=Bextra (Valdecoxib), NN=Naproxeno, NX=Nasomex, ET=Endocet, AP=Alluprinol, PA=Patanol, MC=MObic, TL=Tramadol, DC=Diclofenaco, CN=Clarinet, NA=Nabutona (relafen), EC=Etdolac, AN= Aspirina (Acetil salicílico), y LE=Loratadina (Claritine). (Datos obtenidos de Jjemba, 2008).

Los volúmenes de analgésicos y antiinflamatorios prescritos en el periodo de 2003 a 2005 corresponden a 34.2, 40.5 y 35.8 millones de fármacos suministrados. En E.U, la hidrocodona es el de mayor empleo, seguido por el Zyrtec, propoxifeno, ibuprofeno (Motrin), Celebrex, Allegra, Singularir, Flonaxe, oxicontin y acetaminofén (Tylenol, paracetamol o Panadol) y en menor medida se encuentran el Vioxx, Bextra, Nosonex, Endocet, alluprinol, Patanol, Mobic y tramadol, Diclofenaco, Clarinex, nabumetona (Relafen), Etodolac, aspirina (ácido acetilsalicílico) y loratadina (Claritine), sin embargo en países europeos como Alemania, Austria, Dinamarca, Inglaterra, Italia, Suiza y en Australia, el ácido acetil salicílico, paracetamol, Ibuprofeno, ácido salicílico, diclofenaco y Naproxeno, son los de mayor uso (Fent *et al.*, 2006). Los analgésicos y antiinflamatorios actúan en el cuerpo humano para inhibir el dolor producto de la inflamación. Los procesos inflamatorios incrementan la síntesis de ciclooxigenasa (ej. COX) dependiente de prostaglandinas las cuales a su vez, sensibilizan las terminales nerviosas del receptor produciendo hipersensibilidad localizada y dolor. Para inhibir esto, los analgésicos no esteroideos (NSAID por sus siglas en ingles), que son todos los señalados en la figura 4 con la excepción del paracetamol, realizan su función reduciendo la biosíntesis de la ciclooxigenasa y consecuentemente la producción de las prostaglandinas responsables del dolor.

Las prostaglandinas, en el ser humano, son responsables de regular la dilatación y constricción de los vasos sanguíneos en los riñones y así mismo de proteger la integridad de la mucosa estomacal. La producción de prostaglandinas y la expresión genética de esta pauta bioquímica es homóloga en más del 80% a la que se observa en otros vertebrados como peces (*Oncorhynchus mykiss* y tiburones) y aves así como en algunos invertebrados (Zou *et al.*, 1999; Yang & Carlson, 2004), por esta razón la presencia de concentraciones traza de esta clase de antiinflamatorios se ha convertido en un riesgo potencial para los organismos acuáticos. Respecto al paracetamol, no se ha logrado aun determinar su modo de acción sin embargo tiene función analgésica y antipirética. Su estructura química es similar a la de algunos compuestos estrogénicos tales como el bisfenol, dietilbestrol, 17 β -estradiol y p-nonilfenol, compuestos que actúan como moduladores endocrinos (EMC) en especies no-objetivo alterando su desarrollo, reproducción, crecimiento y metabolismo (Czech *et. al.*, 2001), y son capaces, en el humano, de producir metabolitos hepatotóxicos relacionados con el cáncer de mama (Harnagea-Theophilus & Miller, 1998).

En lo que respecta a los compuestos antimicrobianos (antibióticos, antifúngicos, antiprotzoarios, y antivirales). Cada tipo de compuesto es específico para el grupo de organismos a controlar toda vez que su forma de acción está relacionada a la biología de las especies y son ineficientes en el control de algún otro grupo. En relación a los antibióticos, se estima que anualmente se suministran de 100,000 a 200,000 toneladas de esta clase de medicamentos alrededor del mundo (Wise, 2002) y que su producción en Estados Unidos es del orden de 22.7 millones de kilogramos. De ellos, el 40 % se emplea para suplementar alimentos para animales de engorda (Kumar *et al.*, 1999), y el resto para medicamentos y formulaciones diversas, sin embargo para el caso de otros países el patrón de uso pueden variar.

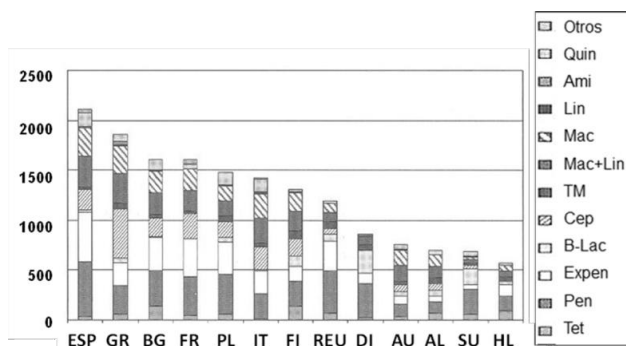


Figura 5 Número de prescripciones de antibióticos por cada 100 habitantes. Datos de 13 países de Europa en los años 90.

Tet= Tetraciclinas, **Pen**= Penicilinas, **Expen**= penicilinas de amplio espectro, **B-Lac**= Penicilinas β -lactamasas sensibles, **Cep**= Cefalosporinas, **TMP**= Trimetoprim (sola o combinada), **Mac+Lin**= Macrólidos y Lincosamidas, **Mac**= Macrólidos, **Lin**= Lincosamidas, **Ami**= Aminoglicósidos, **Qui**= Quinolona. **Países**: SP= España, GR= Grecia, BG= Bélgica, FR= Francia, PL= Portugal, IT= Italia, FI= Finlandia, UK= Inglaterra, DE= Dinamarca, AU= Austria, GE= Alemania, SW= Suiza, NL= Holanda. Fuente: Mölsted, 2002, tomado de Jjemba, 2008.

En lo que respecta al uso de antibióticos en humanos, los reportes accesibles corresponden a países europeos y se remontan a los años 90, sin embargo son útiles para dimensionar la importancia de su uso (figura 5). La prescripción de antibióticos por cada 100 habitantes en los países de Europa referidos, se señala a España y Grecia como las de mayor consumo. En general, la prescripción per cápita de antibióticos es mayor en el sur de Europa, con la excepción de Bélgica y Finlandia que ocupan el tercer y séptimo lugar en la prescripción de éstos fármacos. Los antibióticos tienen diversas formas de acción, para actuar sobre las bacterias, los cuales se señalan en la tabla 3. Los grupos 1 y 4 involucra el daño a estructuras que solo están presentes en bacterias y ausentes en humanos u otros animales, y los grupos 2, 3 y 5 afectan procesos funcionales, que si bien se encuentran presentes en células eucariontes y procariontes (bacterianas), operan bajo principios estructurales distintos por lo que estos antibióticos tienden también a ser selectivos en promover daño en células bacterianas. A pesar de ello, esto no significa que sean completamente inertes para las células eucariontes, ya que pueden producir deterioro de la integridad de la membrana celular afectando su porosidad y la funcionalidad de los canales iónicos.

Más recientemente, la estimación efectuada por Jjemba (2008), para los E.U. en el periodo 2003-2005, indica que la amoxiciclina es el antibiótico de mayor prescripción, cuyo uso duplica al señalado para la azitromisina, que es el segundo antibiótico más empleado. La amoxiciclina es una penicilina β -lactamida de amplio espectro que es capaz de penetrar las paredes celulares de bacterias gram negativas, la azitromisina es un macrólido, y en tercer lugar se observa a las cefalosporinas de primera generación. Información más reciente (2003-2005) observada para datos de E.U., es consistente con la registrada años atrás para Europa, en donde los β -lactámidos, macrólidos y cefalosporinas, también fueron los antibióticos de mayor uso.

Tabla 3 Mecanismos de acción de los antibióticos

| Mecanismo de acción | Clase | Ejemplos |
|--|---|--|
| 1. Inhibidor de la producción del estrato de péptidos glicanos que constituyen la pared celular bacteriana | β- Lactámidos Cefalosporinas Glycopeptidos | Amoxiciclina, Penicilina Omnicef, Cefzil, Keflex Vancimycin |
| 2. Bloqueadores de la biosíntesis proteica | Macrólidos Tetraciclinas Aminoglicósidos Lincosamidas Oxazolidinonas Furantoínas | Claritromicina, Bactroban, Azitromicina, Eritromicina, Macrobid. Doxiciclina Minociclina, Kanamicina, Estreptomina, Gentamicina Clindamicina, Lincomicina, Clorafenicol Linezolid, Eperezolido Nitrofurantoin |
| 3. Inhibidor de la síntesis del ácido nucleico | Quinilonas Rifamicina | Levofloxacino, Ciprofloxacino, Avelox, Ácido Nalidixico Rifampin, Rifabutin |
| 4. Antagonista de procesos metabólicos | Sulfonamidas, Trimetropinas | Sulfametaxazol, Bactrim Trimetropin |
| 5. Disfunción de la integridad de la pared celular | Antifúngicos, Azoles, Polienos | Elidel, Diflucan Ketoconazol, Nistatin, Clotrimazol |

En muchos otros países, y en especial aquellos en vías de desarrollo, los antibióticos así como la gran mayoría de fármacos son obtenidos sin prescripción, tanto aquellos para consumo humano como los de empleo terapéutico en animales domésticos y de producción masiva para consumo humano entre los cuales se emplean principalmente antimicrobianos, desparasitantes y analgésicos (tabla 4). Para algunos animales, como en el caso del ganado vacuno y bobino, la absorción de los principios activos de los medicamentos es muy escasa (<10%), en especial para antibióticos, en comparación con la observada en el humano (60-70%), la diferencia se excreta a través de la orina y heces fecales (Jjemba, 2006; Hirsch et al., 1999) y se incorpora a descargas residuales o a terrenos ganaderos o granjas que eventualmente drenan a las corrientes de agua.

Tabla 4 Fármacos de empleo en la producción masiva de animales para consumo (Tomado de Jjemba, 2008)

| Producción | Producto Farmacéutico | Aplicación |
|-------------------|--|---|
| Aves de Corral | • Antiparasitarios (coccidiasis), Monensín, Lasalocín, Saltnomicín, Nerasín | Anti-protozoario y Antibiótico. Se emplea también en puercos y ganado |
| | • Arsenicales: Roxarsona, Ácido Arsenilico | Incrementa el desarrollo y la pigmentación de aves |
| | • Antibióticos: Tilosín, Bacitracín, Virginiamicín | Control de infecciones bacterianas y estimula la ingesta logrando aves de mayor tamaño |
| Puercos | • Antibióticos: Apramicín, Tilosin, Bacitracín, Carbadox, Olaquinox, Tiamulin, Avoparcin | Control de Enteritis, disentería y colibacilosis. También incrementa el apetito y por consecuencia se incrementa la talla de los animales |
| Ganado | • Hormonas: oestradiol, progesterona como Melengestrol, Trenbolon. testosterona, Zeranol, | Empleados para incrementar la talla y optimizar el alimento. Se aplican en supositorios o implantes subcutáneos |
| | • Hormonas: Somatotropina (BST) | Incrementa la producción de leche |
| | • Antibióticos de larga vida: Tilosin | Controla abscesos hepáticos |
| | • Antibióticos de corta vida: Tetraciclina, Sulfametasa, y Oxitetraciclina. | De uso periódico para prevenir infecciones |
| | • Anti helmínticos: Iverectin, Fenbendasol. | Control parasitario |
| | • Antibióticos Lactónicos: Eritromicina, Amoxiciclina, Ciclosporin, Novobiocin, Penicilina | Tratamiento de mastitis, |
| | • Anti-inflamatorios no esteroideos: Diclofenaco, Meloxicam, Ketoprofeno. | Para uso general controlando dolor |
| Acuicultura | • Antibióticos : Sulfadiazinemetoxido, Ornatoprim y Oxitetraciclina | Se aplica al agua de cultivo en peces, camarones y ostras. |
| | • Tricainametanosulfonato | Se emplea para aumentar la emisión de gametos por inyección intramuscular. |
| Apicultura | • Antibióticos: Oxitetraciclina, Tilosin, y Lincomicina. | Control bacteriano de <i>Poecilialarvae</i> |

En relación a la presencia de antibióticos en el ambiente, estos contribuyen al deterioro de los procesos de reciclado de nutrientes y energía en los sistemas naturales a consecuencia de los efectos que éstos producen en la comunidad microbiana nativa de los cuales dependen dichos procesos, y así mismo contribuyen al incremento de la incidencia de severas enfermedades infecciosas nosocomiales al crear resistencia (como sucede con los antibióticos naturales), o al generar residuos activos de difícil degradación que persisten lo suficiente en el ambiente para afectar a la microfauna nativa,

como sucede en el caso de las moléculas sintéticas de antibióticos (ONAN & LaPana, 2003; Wegener, 2003; Sengeløv *et al.*, 2003). Adicionalmente a los cuatro grupos de fármacos de mayor consumo en los Estados Unidos (E.U.), en los años 2003-2005, también fueron suministradas dosis relevantes de otras clases de medicamentos de relevancia ambiental, entre ellos se encuentran los 110 a 140 millones de medicamentos (mMed.) para malestares gastro-intestinales, de 55 a 99 mMed. para infecciones respiratorias, de 52 a 83 mMed con hormonas anticonceptivas y reguladores reproductivos, de 61 a 81 mMed con hormonas tiroideas, de 83 a 95 mMed diuréticos y electrolíticos, de 70 a 97.4 mMed antidiabéticos, medicamentos contra osteoporosis (21-32 mMed), hematológicos (22 mMed), esteroides (21-35 mMed) y nutricionales (4.26-27.8 mMed), y en menor medida antineoplásicos, dipaminérgicos, anestésicos e inmunoreguladores (figura 2).

Como se ha observado, los PPCP incorporan una larga lista de sustancias que preocupan debido a su potencial como moduladores de procesos biológicos y endocrinológicos (EMC) los cuales, una vez dispuestos en el ambiente afectan importantes procesos fisiológicos de especies no-objetivo (non-target) tales como el desarrollo, la reproducción, la diferenciación y la homeostasis celular. Esto sucede debido a que los fármacos liberados al ambiente se enlazan con receptores nucleares que son constituyentes celulares y proteínas que actúan como reguladores de la transcripción genética dentro de las células, tal es el caso de las hormonas lipofílicas como el estradiol, testosterona, progesterona, cortisol, aldosterona, tirosina y el ácido retinóico.

Además de los receptores, hay tres principales grupos proteicos también involucrados en la expresión de efectos en especies no-objetivo, como son; 1) enzimas, 2) canales iónicos y 3) acarreadores o transportadores. Al ser estas moléculas tan similares a los que en el humano el fármaco identifica como sitio de acople se establece el enlace, sin embargo estos sitios de acople no necesariamente tiene los mismos modos de acción que en el humano, como por ejemplo la serotonina. Esta sustancia es un neurotransmisor presente en un gran número de phyla incluidas las plantas. Mientras que en el humano la serotonina regula el apetito, controla la depresión, el sueño y la sexualidad (Gutierrez & Queener, 2003), en peces estimula la liberación de la gonadotropina para la síntesis de esteroides sexuales relacionados con la oogénesis y la vitelogénesis (Brooks *et al.*, 2005), en crustáceos regula el crecimiento de ovarios (Fonget *et al.*, 1998) y en protozoarios la reacción y regeneración de cilios (CZECH, 2006), de modo que el efecto ambiental de un atipicótico en los organismos nativos expuestos sería muy difícil de predecir.

Los fármacos son principalmente vertidos al ambiente mediante descargas urbanas o municipales que reciben el aporte de las actividades domésticas, así como de residuos hospitalarios, de granjas, rastros o cualquier otra instalación o actividad asociada al manejo de drogas o fármacos de uso humano y veterinario, incluida la producción de drogas ilícitas (Daughton & Ternes, 1999; Daughton, 2001; Fisher & Scott, 2008). A consecuencia del manejo de los PPCP, una gran cantidad de residuos cosméticos, en especial fragancias y desinfectantes, y más de 100 principios activos de fármacos incluidos hormonas reproductivas y tiroideas, antibióticos, antiepilépticos, beta bloqueadores, analgésicos, reguladores de lípidos, vasodilatadores y simpatomiméticos, entre otros, se han detectado en efluentes, aguas superficiales, e incluso en fuentes de aguas subterráneas e influentes de plantas potabilizadoras en concentraciones de ng/L a µg/L y en sedimentos y tejidos de organismos en concentraciones de ng/g a µg/g (Kolpin, *et al.*, 2002; Brossa *et al.*, 2005; Brun *et al.*, 2006; Focazio & Kopil, 2008; Loos & Locoro, 2010; Mompelat *et al.*, 2011).

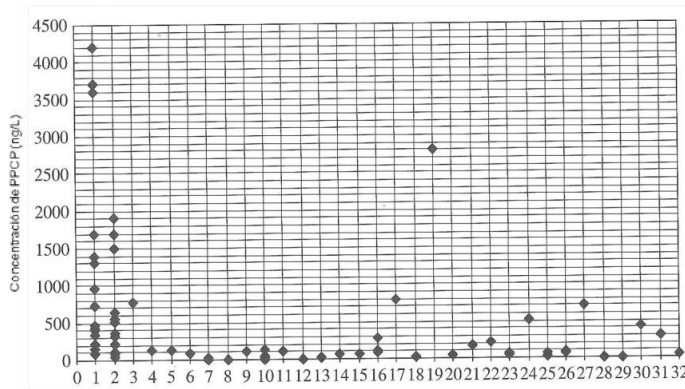


Figura 6 Concentraciones de varios PPCP en efluentes de aguas residuales por diversos grupos de investigación.

En el eje X se instalan las sustancias encontradas. Cosméticos (1=HHCB, 2=AHTN, 3=acetafenona, 4=capfor, 5=isoborneol, 6=escatol, 7=celestolide (ej. AHML), 8= fantolide (ej. AHMI), ingredientes de lociones (9=metilsalicilato), desinfectantes (10=triclosan, 11=triclocarban), antihipertensivo (12=dehidronifedipina, 13=diltiacen, 14= bencenfibrato, 15=genfibrozil) analgésicos (16=naproxeno, 17=ibuprofeno, 18=codeína), antimicrobianos (19=clortetraciclina, 20=eritromicina, 21=novobiocina, 22=oxitetraciclina, 23=ulfametaxazol, 24=tiabendazol, 25=trimetoprim) sedante ansiolítico (26=carbamazepina), antidiabético (27=metaformin), control reproductivo (28=17 β -estradiol, 29=17 α -etil estradiol), gastrointestinales (30=cimetidina, 31=ranitidina), y respiratorias (32=albuterol). Datos tomados de: Boyd *et al.* (2003), Gagné *et al.*, (2006), Glassmeyer *et al* (2005), Halden and Paull (2005), Hung y Sedlak (2001), Ricking *et al.*, (2003), y Trenes *et al.*(2003).

Cuando estas descargas se vierten crudas a las corrientes o no son tratadas adecuadamente mediante procesos avanzados, que son los únicos capaces de remover esta clase de sustancias, compuestos tales como fragancias cosméticas, desinfectantes como el triclosan y triclocarban, fármacos antihipertensivos, analgésicos (naproxeno, ibuprofeno), antimicrobianos, ansiolíticos (carbamazepina), antidiabéticos, hormonas reproductivas (17 β -estradiol, 17 α -etil estradiol), medicamentos gástricos, y respiratorios, entre muchos otros (figura 6) pueden ser detectados en las aguas residuales con o sin tratamiento e incorporados al ambiente (Thomas & Fostner, 2005; Han *et al.*, 2006; Guang-Guo *et al.*, 2008, Jjemba, 2008; Hollender, *et al.*, 2009). Las aguas de ríos, corrientes, lagos y aguas subterráneas, proveen de agua a las distintas actividades humanas, sin embargo en la actualidad una buena cantidad de las aguas superficiales son aguas de descarga de modo que se encuentra con algún nivel de carga contaminante ya sea de tipo industrial, agrícola, municipal u otro.

En lo que respecta a los PPCP en las aguas de los ambientes naturales, estos corresponden a la mayoría de los compuestos también encontrados en las descargas. Kolpin y colaboradores (2004), lo demostró al contrastar la información de los diversos grupos de trabajo que reportan datos sobre la presencia de PPCP en descargas y en el ambiente (figuras 6 y 7). Dichos datos indican también concentraciones altas de diversos compuestos entre los que sobresalen: el pentobarbital con niveles de hasta 5400 ng/L, y muy cercano a esta concentración el butalbital >50000 ng/L. Otras sustancias que también llaman la atención son: el antihipertensivo benzafibrato, con concentraciones >50 000 ng/L, de la fragancia acetofenona con valores mayores a 1000 ng/L, el antibiótico sulfametaxazole, los sedantes como la carbamazepina, primidona, secobarbital y con menores concentraciones se detectaron otras sustancias, como

analgésicos, antimicrobianos, otros ansiolíticos y antihipertensivos, hormonas reproductivas y antineoplásicos, las cuales a pesar de que se encontraron en concentraciones menores, no por ello son de menor riesgo. Por ejemplo el 17β -estradiol (hormona reproductiva), a concentraciones de 5 a 10 ng/L es capaz de generar la feminización de caracoles (*Lymnaea stagnalis*) y de peces cebra (*Danio rerio*), respectivamente, y en concentraciones de 100 ng/L, la masculinización de moluscos (*M. cornuarietes*), (Czech *et al.*, 2001; Schulte-Oehlmann *et al.*, 2004;).

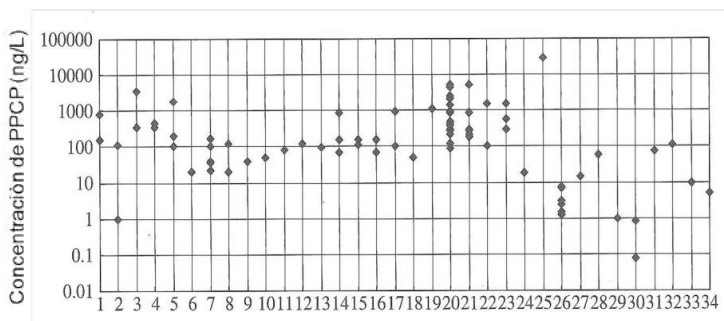


Figura 7 Concentraciones de varios PPCP en aguas superficiales en ríos y corrientes por diversos grupos de investigación.

En el eje X se instalan las sustancias encontradas. Cosmético (1=Acetofenona), analgésicos y antiinflamatorio (2=acetaminofen), 3= ácido acetilsalicílico, 4=diclofenaco, 5= ibuprofeno, 6=indometacina, 7=naproxeno), antimicrobianos (8=ciprofloxacino, 9=doxiciclina, 10=enfloxacino, 11=eritromicina, 12=norfloxacin, 13=ofloxacin, 14=sulfametaxasol, 15=tetraciclina, 16=trimetoprima), sedantes ansiolíticos (17=carbamazepina, 18=fluoxetina, 19=primidona, 20=pentobarbital, 21=butalbital, 22=secobarbital, 23=fenobarbital), antihipertensivos (24=atorvastatin, 25=benzafibrato, 26=ácido cloribrico, 27=lovostatin, 28=provostatin, 29=sinvastatin), control reproductivo (30= 17β -estradiol, 31= estranol, 32=testosterona), gastrointestinales (33=ranitidina), y antineoplásicos (34=ciclofosfamida). Datos tomados de: Boyd *et al.* (2003), Buser *et al.* (1998a), Herberer (2002), Hung y Sedlak (2001), Kolpin *et al.*, 2002, Metcalfe *et al.*, (2004), Peschka *et al.* (2006), y Trenes *et al.* (2002).

La diversidad de sustancias en el ambiente así como su concentración varía de región en región y el reconocimiento de la composición de las muestras ambientales depende en gran medida de las herramientas analíticas disponibles empleadas para cada estudio, de modo que si bien existen algunas evidencias de sus efectos en organismos y de la presencia de PPCP en el ambiente a nivel internacional, (Kolpin, *et al.*, 2002; Metcalf *et al.*, 2004; Brossa *et al.*, 2005; Jemba, 2006; Pescka *et al.*, 2006), y en México con los cuales se ha ido perfilado el problema, la información aún no es suficiente para lograr dimensionar adecuadamente los riesgos ambientales producto de la contaminación emergente.

Las evidencias para México en relación a efectos, se contienen en estudios efectuados en el Estero Urias, en Sinaloa, en el sistema Lagunar de San Miguel en Chiapas, y en el río Cuautla, entre otros, (García-Gasca, *et al.*, 2004; Rodas-Ortiz y Gold-Bouchot, 2004; Pica *et al.*, 2002) sobre efectos en organismos, principalmente en peces en los que se ha evidenciado feminización mediante la detección de vitelogenina en hígado de machos. La vitelogenina es una proteína que en condiciones normales debe encontrarse solamente en el hígado de la hembra ya que le es de utilidad para la formación de huevos durante su época reproductiva de modo que su encuentro en machos refiere exposición a EMC (Compuestos de Modulación Endocrina) que deben estar presentes en el ambiente. Además de la vitelogenina, se han observado en cortes histológicos de

gónadas de peces machos tejidos disfuncionales híbridos llamados ovotestis, los cuales son una evidencia más de la exposición a esta clase de compuestos (figura 8).

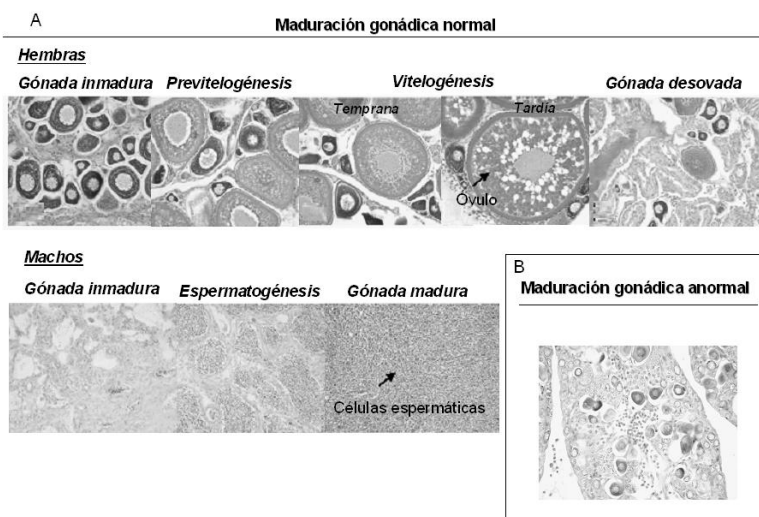


Figura 8 Cortes histológicos de gónadas de peces *Mugil curema*. Comparativo, condición normal (A) y anormal (B) con formación de ovotestis (García – Gasca et al 2004).

En estudios enfocados al análisis químico de los sistemas acuáticos, como son los casos de la zona costera de Altamira-Cd. Madero en Tamaulipas, la cuenca alta del río Lerma, el río Santiago y la subcuenca de San Antón en Cuernavaca, Morelos, se han detectado una amplia gama de compuestos emergentes entre los cuales se cuentan retardantes de flama, precursores hormonales esteroidales, desinfectantes, una amplia variedad de fragancias (AHTN y HHCb) cafeína, y algunos fármacos (ansiolíticos, anticancerígenos, antihipertensivos, antidiabéticos), acrilamida, acrilonitrilo, conservadores de alimentos, aditivos nutricionales, piretroides, colorantes, plastificantes, antisépticos, ftalatos, HAP, alquiflenoles, quinonas, polibromados, y una amplia variedad de compuestos bencénicos y fenólicos, entre otros (Pica-Granados *et al.*, 2008; Saldaña *et al.*, 2011; Izurieta *et al.*, 2011). La problemática que se enfrenta en relación a la presencia de compuestos emergentes y especialmente de fármacos y productos de cuidado personal en el ambiente, es tema de múltiples reuniones y de importantes financiamientos como son aquellos vinculados al programa *ERAPharm Project* que opera desde el año 2012, constituido principalmente por países de la Unión Europea y Canadá, encaminado a evaluar los efectos ambientales y desarrollar herramientas útiles en la evaluación de riesgo ambiental. Esto es de particular importancia porque a nivel mundial el consumo de fármacos es creciente, se cifra en cantidades de toneladas por año, que son similares o incluso superiores a las reportadas para plaguicidas y principalmente por el potencial de estas sustancias que bajo esquemas de exposición del orden de ng/L, son capaces de actuar como moduladores biológicos de la actividad endocrina (EMC) en cualquier especie, incluido el hombre (*ERAPharm Project*, 2010), afectando los procesos de síntesis, secreción, transporte, enlace, acción y eliminación de las hormonas naturales en un organismo o de su progenie, los cuales son responsables del mantenimiento de la homeostasis, reproducción, desarrollo, crecimiento y comportamiento de los organismo.

3. Bibliografía

- Ambrósio A, F. Soares –da-Silva P., Carvalho C. M., Carvalho (2002) A.P. Mechanisms of action of carbamazepine and its derivatives, oxcarbamazepine. BIA2-093 and BIA2-024. *Neurochemical Research* 27:121-130
- America, Chemical Society, Chemical Abstract Service (CAS), <http://www.cas.org/content/regulated-chemicals/substance>, visitado el 8 de agosto de 2012)
- Bertschy G. Bryois C., Bondolfi G., Velardi A., Budry P., Dascal D., Martinet C., Baeting D., Baumann P. (1997). The association of carbamazepine –miaserin) In opiate withdrawal. A double blind pilot study versus clonidine. *Pharmacological Research* 35:451-456.
- Bossi R, Riget F. F., Dietz R., Sonne C., Fauser P., Dam M, Vorkamp K. (2005) Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds, and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. *Environ Pollut.* 136:323–329.
- Boyd G.R. Reemtsma H., Grime D. A., and Mitra S. (2003). Pharmaceuticals and personal care products (PPCP) in surface and treated waters of Louisiana , USA and Ontario , Canada. *Science of the Total Environment* 311: 135-149.
- Brossa L., Marce R. M., Borrill F., pocurrull E. (2005). Occurrence of twenty six endocrine disrupting compounds in environmental water samples from Cataluña, Spain. *Env.Toxicol. and Chem.* 24 (2): 261–267.
- Brooks B. W., Richards S. m., Weston J. J., Turner P. K., Stanley J. K., La Point T. W., Brain R., Glidewell E. A., Massengale A. R. D., Smith W. Blank C. L., Solomon K. R., Slateery M. and Foran C. M.. (2005). Aquatic Ecotoxicology of Fluoxetine: A review of recent research In: D.R. Dietrich, S.F. Webb and T. Petry (Eds). *Hot Spot Pollutants: Pharmaceuticals in the Environment*. Elsevier. New York pp: 165-187
- Brun G.L., Bernier M., Losier R., Doe K., Jackman P., Hin-Biu L (2006). Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluent and receiving waters and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity. *Env.Toxicol. and Chem.* 25(8):2163–2176.
- Buser H.R., Muller M. D., and Theobald N. (1998). Occurrence of the pharmaceuticals drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea. *Environ. Science and Technol.* 33: 2529-2535
- Chapman PM. (2001). How toxic is toxic?. *Mar Pollut Bull.* 42:1279–1280.
- Chapman PM. *Emergin Substances – Emergin Problems.* 2006. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(6): 1445–1447.
- Czech P. Weber K. and Dietrich D.R. (2001). Effects of endocrine modulation substances on reproduction in the hermaphrodite snail *Lymanea stagnalis* L. *Aquatic Toxicology* 53: 103-114.
- Czech R. (2006). Serotonin immnoreactivity in a highly enigmatic metazoan phylum, the pre-nervous Dicymida. *Cell and Tissue Research.* 326: 843-850
- Daughton C. G & Ternes T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107(Suppl. 6):907–938.
- Daughton C. G. (2001). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Overarching issues and overview. In: Daughton C.G., Jones-Lepp T, Eds, *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues*. Symposium Series 791. American Chemical Society, Washington, DC, pp 2–38.
- Devic E. L., Panquereau R., Steinberg D. Caput D. and Audigier Y. (1997). Early expression of a beta veterinary and human drugs in soils, sediment and sludge. *Trends in Analytical Chemistry.* 22:340-351

Dietz R, Riget F. F, Sonne C., Letcher R., Born E. W., Muij D. C. G. (2004). Seasonal and temporal trends in polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*), 1990–2001. *Sci Total Environ* 331:107–124.

ERA (2010) Pharm Project, Special issue: Integrated Environment Assessment and Management. SETAC. 16(1): 511-613.

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

Fisher, P. M. J. and R. Scott (2008). Evaluating and controlling pharmaceutical emissions from dairy farms: a critical first step in developing a preventative management approach. *Journal of Cleaner Production* 16(14): 1437-1446.

Focazio, M. J., D. W. Kolpin (2008). A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. *Science of the Total Environment* 402(2-3): 201-216.

Fong P, Huminski P. and D'Urso L. (1998). Induction and potentiation of parturition ? In: Fingernail clams by selective serotonin re-uptake inhibitors. *Journal of Experimental Zoology* 280:260 -264.

Gagné F., Blaise C. and André C. (2006). Occurrence of pharmaceuticals products in in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicol. and Env. Safety*. 64:329-336.

García- Gazca A., R. Hernández, M. Betancourt-Lozano, P. Estañol, J. Ríos, H. Plascencia, L. M. García de la Parra. (2004). *Memorias de 1° Congreso de la Asociación Mesoamericana de Ecotoxicología y Química Ambiental, IMTA. México* pp 69

Glassmeyer S. T., Furlog E. T., Kolpin D. W., Cahill J. D., Zaugg S. D., Werner S. L., Meyer M. T., Kryak D. D. (2005). Transport of chemicals and microbial compounds from known wastewaters dischargers: Potential for use as indicator of human fecal contamination. *Env. Science and Tech.* 39: 5157- 5169.

Gutierrez K and Queener S.F. (2003). *Pharmacology for Nursing Practice*. Mosby St. Louis

Guang-Gu Y., Kookana R.S., and Kumar A. (2008). Environmental Research in China. Fate of estrogens and Xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. *Env. Toxicol. and Chem.* 27(1) 87–94.

Halden R. U. and D. H. Paull. (2004). Co-occurrence of tricarbonyl and triclosan in US water resources. *Environm. Science and Technol.* 39: 1420-1326.

Han G.H., Hur H.G., Kim S.D. (2006). Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: Occurrence and toxicity to *Daphnia magna*. *Environm. Toxicol. Chem.* 25:265–271

Harnagea-Theophilus E. and Miller M. R. (1999). Acetaminophen alters estrogenic responses in vitro: Stimulation of DNA synthesis in estrogen-responsive human breast cancer cells. *Toxicological Science* 46:38-44

Hardy M. L., Biesemeir J., Manor O., Gentil W. (2003). Industry sponsored research on the potential health and environmental effects of selected brominated flame retardants. *Environ Int* 29:793–799.

Hensiek A. E. and M. R. Trimble. (2002). Relevance of new psychotropic drugs for the neurologist. *Journal of Neurology, Neurosurgery and Psychiatry* 72: 285-286

Heberer T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : A review of recent research data. *Toxicology Letters* 131: 5-17

Hirsch R., Ternes T., Haberer K. and Kratz K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* 225: 109-118

Huang C.H. and D. L. Sedlak. (2001). Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Env. Toxicol. and Chem.* 20:133-139

Izurieta J., Saldaña P.F., Hernández L. R., Bravo I. L., Pica-Granados Y., Villela R., Herrera F. F., Valdés S. A. y Saicedo E. (2011). Actualización del estudio de calidad del agua del Río Santiago (desde su nacimiento en el Lago de Chapala, hasta la presa Santa Rosa. Proyecto CEA-UEAS-IMTA-01/2010. AP. Compuestos Orgánicos

Jjemba P. K. (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceuticals and personal care products in the environment. *Ecotoxicity and Environmental Safety* 63:113-130

Jjemba P. K. (2008). *Pharma-ecology*. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-04630-2, pp 314.

Kannan K, Yun S. H., Evans T.J. (2005). Chlorinated, brominated, and perfluorinated contaminants in livers of polar bears from Alaska. *Environ Sci Technol* 39:9057–9063.

Koplin D., Furlong E., Meyer M., Thrumann E., Zaugg S., Barber L., Buxton H. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A national reconnaissance. *Environ Sci Technol* 36:1202–1206.

Kolpin D. W., Skopec M., Meyer T., Furlong E. T. and Zaugg S. (2004). Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Env. Science and Tech.* 38:119-130

Kudho A., Ishihara H. and Matsuki A. (1998). Effects of carbamazepine on pain scores of unipolar depressives treated with chronic pain: A trial of off-on-off-on design. *Clinical Journal of Pain* 14:61-65

Kumar K., Thompson A., Singh A. K. Chandler Y. and Gupta S.C. (2004). Enzyme linked immunosorbent assay for ultratrace determination of antibiotics in aqueous samples. *Journal of Environmental Quality* 33:250-256.

Loos, R., G. Locoro. (2010). Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research* 44(14): 4115-4126.

Metcalfe C., Miao X. S., Hua W., Letcher R., Servos M. (2004). Pharmaceuticals in the Canadian Environment In: K. Kummerer (Ed). *Pharmaceuticals in the Environment Sources. Fate, Effects and a Risks*. Springer. New York pp: 67-90.

Mölstad S., Lundborg C. S., Karlsson A. K., Cras O. . (2002). Antibiotic prescription rates vary markedly between 13 European countries. *Scandinavian Journal of Infections Diseases* 34: 366-371

Mompelat S. Thomas B., and Bot B.L., (2011). Contamination levels of human pharmaceutical compounds in French surface and drinking water. *Environm. Monit.* 13(10: 2929-2939.

Morgan S., McMahon M., Lam J., Mooney D., and Raymond D. (2005). Canadian Rx Atlas. center for Health Services and Policy research. Vancouver. B.C. Canada. Available at <http://www.chspr.ubc.ca/files/publications/2005/chspr05-35R.pdf>; accessed 11/15/2007.

Nickerson J.G., Dugan S.G., Drouin G. and Moon T. W. (2001). A putative beta- adreno receptor from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Molecular characterization and pharmacology*. *European Journal of Biochemistry* 268: 6465-6472

Onan L. J. and LaPara T. M. (2003). Tylosin- resistant bacteria cultivated from agricultural soil. *FEMS Microbiology Letters* 220: 15-20.

Pescka M. Eubeler J. P. and Knepper T. P. (2006). Occurrence and fate of barbiturates in the aquatic environment. *Env. Science and Technol.* 40: 7200-7206.

Pica-Granados Y., Trujillo D, G & Hernández S.H., (2002). Evaluación toxicológica del Río Cuahutla. *Memorias del 1er Congreso de Ecotoxicología para México, Centroamérica y el Caribe*. UAM, México. pag 20

Pica-Granados Y, A- Ruíz López. (2008). Evaluación toxicológica de las playas de Cd. Madero, Tampico y Altamira en Tamaulipas Informe final, (Proy CNA- CONACyT 2004-02-021).

Pica-Granados Y, Hernández S. H. y Trujillo D. G. (2012). Indicadores de efecto en el desarrollo de D. rerio para detección de fármacos y contaminantes ambientales. V

Congreso de Asoc.. Mesoamericana de Ecotoxicología y Química Ambiental / SETAC-México. ISBN 978-607-719-002-8. Memorias del Congreso.

Pica-Granados Y, Trujillo D. G. Hernández S. H. Ruíz L. A. (2102). Prospectiva de la Ecotoxicología de la subcuenca de San Antón, En: Contribuciones al Conocimiento de la Ecotoxicología en México. Pica-Granados Y & Romero R. P Eds. pag. 69-84.

Ricking M., Schwarzbauer J., Hellon J., Svenson A. S. and Zitko V. (2003). Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden first results. *Marine Pollution Bulletin* . 46:410-417.

Rodas-Ortiz, JP y Gold-Bouchot, G. (2004). Memorias de 1° Congreso de la Asociación Mesoamericana de Ecotoxicología y Química Ambiental, IMTA, México pag. 169.

Saldaña P. F., Pica-Granados Y., Ustaran J. I.. (2011). Caracterización toxicológica de la Calidad del Agua en la Cuenca Alta del Río Lerma Proy. CONAGUA-CONACyT-IMTA.2008-01-85258

Sengeløv G., Agersø Y., Halling Sørensen B., Baloda S. B., Andersen J.S., Jensen L.B. (2003). Bacterial antibiotic resistance levels in Danish farmland as a result of treatment with pig manure slurry. *Environment International* 28: 587-595.

Smithwick M, Mabury S.A, Solomon K.R, Sonne C, Martin J.W, Born E. W., Dietz R, Derocher A. E., Letcher R. J., Evans T. J., Gabrielsen G. W., Nagy J., Stirling I., Taylor M.K., Muir D.C.G., (2005). Circumpolar study of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*). *Environ Sci. Technol* 39:5517–5523

Sternebring B., Linden A., Andreson K., Melander A. (1992). Carbamazepine kinetics and adverse effects during and after ethanol exposure in alcoholics and healthy volunteers. *European Journal of Clinical Pharmacology* 43:393-397

Ternes T. a., Meinsenheimer M. M., McDowell D., Sacher F., Brauch H. J., Haisi-Gulde B., Preuss G., Wilme U., Zulei Seibert N. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Env. Science and Technol.* 36; 3855- 3863

Thomas P. M., & Fostner G. D. (2006). Tracking acid pharmaceuticals , caffeine and triclosan through the wastewater treatment process. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (1): 25–30.

Wegener H.C. (2003). Ending the use of microbial growth promoters is making a difference *ASM News* 69:442-448

Wise R. (2002). Antimicrobial resistance: Priorities for action. *Journal of antimicrobial Chemotherapy* 51 (Suppl. S1):37- 42.

Yang S. and Carlson K. (2004). Routine monitoring of antibiotics in water and wastewater with a radioimmunoassay technique. *Water Research* 38: 3155-3166.

Yardeny Y.H., Rodriguez S. K., H., Wong F., Brandt D.R. May D.C., J. Burnier, Harkins R. N. Chen E. Y., Ramachandran J. Ullrich A. and Ross E. M. (1986). The avian beta-adrenergic receptor. Primary structure and membrane topology. *Proceedings of National Academy of Science U.S.A.* 83: 6795 -6799.

Zou J., Neumann N. F., Holland J. W., Belosevic M., Cunningham C., Secombes C. J. and Rowley A. F. (1999). Fish macrophages express a cyclo-oxygenase-2-homologue after activation. *Biochemistry Journal*. 340(Pt 1):153-159

Implementación de metodologías analíticas para la determinación de compuestos emergentes: esteroides y fármacos

M. A. Murillo Tovar¹, R. Vallejo Rodríguez¹, H. Saldarriaga Noreña², P. B. Sánchez Torres¹ y A. López López¹

¹ Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ). Guadalajara, Jal. Mexico. mtovar@ciatej.net.mx, rval75@hotmail.com, allopez@ciatej.net.mx

² Universidad Autónoma de Coahuila (UAC). Saltillo, Coah. México. hsaldarriaga@gmail.com

Resumen. Los procedimientos para el tratamiento y análisis químico de muestras de agua se optimizaron para la determinación analítica de dos clases de compuestos emergentes (CE), dos esteroides y dos fármacos, por cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de arreglo de diodos (CLAR-DAD) y del mismo par de esteroides por cromatografía de gases con espectrometría de masas (CGEM). Las condiciones de extracción en fase sólida (EFS) mediante tubos empacados con 1g de C₁₈, elución con disolventes orgánicos y reducción de extractos para la concentración de componentes y el paso de derivatización se ajustaron y posteriormente se aplicaron a distintas cantidades de los compuestos con el fin de determinar la linealidad, el comportamiento del recobro y la precisión de los métodos. Los resultados mostraron que el tratamiento y análisis químico de las muestras tienen un comportamiento lineal ($p < 0.05$), tanto por CLAR-DAD como por CGEM. También se encontró que los recobros, determinados por CLAR-DAD, son independientes ($p > 0.05$) de la cantidad de compuestos adicionados en las muestras de prueba tratadas, en el rango ensayado, por lo tanto se sugiere la aplicación de un factor de recobro promedio (%R) \pm desviación estándar de 86.9 ± 4.2 % para 17 β -Estradiol (E2), 87.1 ± 6.1 % para 17 α -Ethinilestradiol (EE2), 9.6 ± 4.9 % para ibuprofeno y 87.7 ± 12.8 % para naproxeno. El análisis por CGEM, aunque implica un paso adicional en el tratamiento de la muestra, proporciona la posibilidad de detectar menores concentraciones que CLAR-DAD, ya que la derivatización favorece el incremento y distinción de la señal en concentraciones de orden traza (ng L^{-1}).

Palabras clave: Esteroides, fármacos, extracción en fase sólida, cromatografía de líquidos, cromatografía de gases, derivatización química

1. Introducción

Los compuestos emergentes (CE) son sustancias químicas que recientemente han surgido como potenciales responsables de riesgos que pueden afectar y alterar procesos metabólicos de los ciclos de vida de organismos en distintos ecosistemas y la salud humana y de los cuales se requiere todavía normatividad que regule su presencia. Entre los CE, los esteroides son de particular interés científico debido a que son clasificados como disruptores endocrinos, ya que se ha señalado que pueden causar problemas de diferenciación sexual en diversas especies acuáticas (Purdom et al. 1994), también se ha descrito la presencia de fármacos (Daughton y Ternes 1999) que podrían influir en el ciclo de crecimiento de microorganismos y plantas (Pomati et al. 2004). Estos compuestos llegan a los cuerpos de agua principalmente a través de aguas residuales municipales o

de actividades agrícolas y pecuarias (Velicu y Suri 2009), las cuales son vertidas directamente o son tratadas inadecuadamente (Kelly 2000). Entre los más frecuentemente identificados, debido a su persistencia en el ambiente, comercialización y uso, se encuentran el estrógeno 17 α -Ethinilestradiol (EE2) que es una hormona sintetizada a partir del colesterol y es el ingrediente activo de las píldoras anticonceptivas, el 17 β -Estradiol (E2) que es una hormona natural (Desbrow et al. 1998) y el ibuprofeno y naproxeno (Santos et al. 2005) que son medicamentos recetados comúnmente para el tratamiento del dolor o inflamación en seres humanos.

La principal problemática para su determinación se origina en los bajos niveles ambientales y en la complejidad química que caracteriza la muestra, ya que estos compuestos son comúnmente encontrados en concentraciones de orden traza (pg L⁻¹, ng L⁻¹ ó μ g L⁻¹) en una mezcla compuesta por distintas sustancias con diferentes propiedades fisicoquímicas que podrían causar interferencias y dificultar su identificación y cuantificación (Daughton y Ternes 1999). Entre las distintas alternativas para resolver estas dificultades es posible utilizar procedimientos convencionales que implican un paso de purificación y concentración mediante la extracción en fase sólida (EFS) que facilita el aislamiento de los compuestos de la matriz de la muestra y su concentración y dilución en un disolvente orgánico (Mitra et al. 2003) para su posterior análisis por técnicas de separación como cromatografía de líquidos con detector ultravioleta (CLUV) (López de Alda y Barceló 2001) y cromatografía de gases acoplada también a espectrometría de masas (CGEM) (Liu et al. 2009), aunque existen técnicas que podrían evitar el tratamiento previo de la muestra como CLEM/EM y CGEM/EM (Barceló y Petrovic 2006) debido a que brindan mayor información estructural y por lo tanto menor probabilidad de sesgos en la identificación y cuantificación, todavía su uso es limitado debido a los costos de adquisición. Por lo tanto, el propósito de este escrito es proponer y mostrar los pasos y consideraciones analíticas que convencionalmente se deberían contemplar en la implementación de métodos analíticos para la determinación confiable de compuestos orgánicos emergentes y comparar los resultados del análisis químico por cromatografía de líquidos con detector de arreglo de diodos (CLAR-DAD) y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CGEM), a través de la descripción de un caso de estudio aplicado a dos compuestos disruptores endocrinos (CDE) y dos fármacos contenidos en muestras de agua.

2. Metodología

Muestras de agua ultrapura (1L) se adicionaron con cantidades conocidas de esteroides y fármacos (Sigma-Aldrich) y se pasaron a través de columnas empacadas con una fase estacionaria no polar (C₁₈) (Phenomenex) para extracción en fase sólida (EFS), posteriormente la masa retenida de los compuestos se eluyó con un disolvente orgánico y el volumen en exceso se redujo en evaporador rotatorio (Lauda) o con una corriente suave de nitrógeno y se ajustó a 1 mL. En cada paso las condiciones se optimizaron mediante la evaluación de las eficiencias de recobro después del tratamiento de las muestras de prueba fortificadas, así se ensayaron distintos volúmenes de elución y dos procedimientos de reducción (evaporador rotatorio versus una corriente suave de nitrógeno). Los extractos orgánicos concentrados se analizaron directamente mediante cromatografía de líquidos con detector de arreglo de diodos (CLAR-DAD) para evaluar la determinación de fármacos y esteroides ó se llevaron a sequedad con una corriente suave de nitrógeno grado cromatográfico y se expusieron a un procedimiento de derivatización con bis(trimetilsilil)trifluoroamida (BSTFA) + trimetilclorosilano (TMCS) y piridina (Sigma-Aldrich) asistido por ultrasonido (Branson) para el análisis de esteroides (Bowden et al. 2009) por cromatografía de gases con espectrometría de masas (CGEM). Posteriormente,

las condiciones optimizadas se probaron también a distintas masas de compuestos adicionados con el fin de evaluar la linealidad, el recobro y la precisión de cada procedimiento.

3. Resultados

Las pruebas para optimizar la extracción en fase sólida (EFS) mostraron que los esteroides y los fármacos se eluyeron más eficientemente con acetonitrilo y acetato de etilo, respectivamente. Mientras que el empleo del sistema de evaporación rotatorio favoreció el incremento de la eficiencia de reducción del extracto y la concentración de los componentes. De esta manera, la combinación de ambos pasos optimizados, posibilitaron la obtención de los compuestos en un volumen cerca de mil veces menor que el de la muestra original (desde 1 L hasta 0.001 L) con pérdidas inferiores al 20 % para esteroides y 6 % para fármacos, lo que favoreció su detección y cuantificación. Los datos experimentales, tanto de la curva de calibración instrumental como del método se ajustaron significativamente a un modelo de regresión lineal ($p < 0.05$). Cuando se varió la concentración de los compuestos adicionados en las muestras de agua tratadas, se obtuvieron recobros que no difieren estadísticamente ($p > 0.05$), con base en este resultado es posible, dentro del rango de concentración evaluado, aplicar sólo un factor de recobro promedio independientemente de la cantidad de esteroide o fármaco contenido en muestras reales (Figura 1).

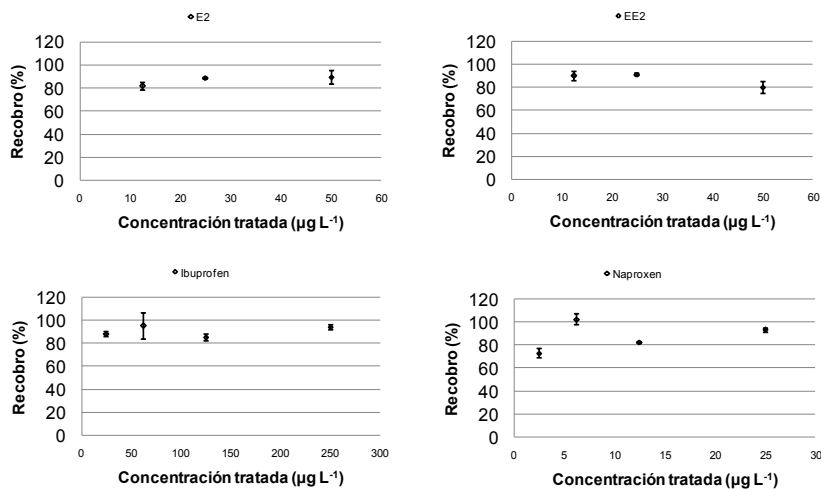


Figura 1 Recobros obtenidos a distintas concentraciones (n=2) para los cuatro compuestos mediante CLAR-DAD

Adicionalmente, se separaron y se obtuvieron los derivatizados silanizados de los esteroides (Di-TMS-EE2 y Di-TMS-E2) mediante la reacción de estándares puros de EE2 y E2 con el reactivo derivatizante (BSTFA+TMCS), la formación de los derivatizados se comprobó a través del correspondiente espectro de masas que confirmó la reacción de silanización o sustitución de los átomos de hidrógeno, por trimetilsilil (TMS), en los hidroxilos de la moléculas de ambos esteroides (Figura 2).

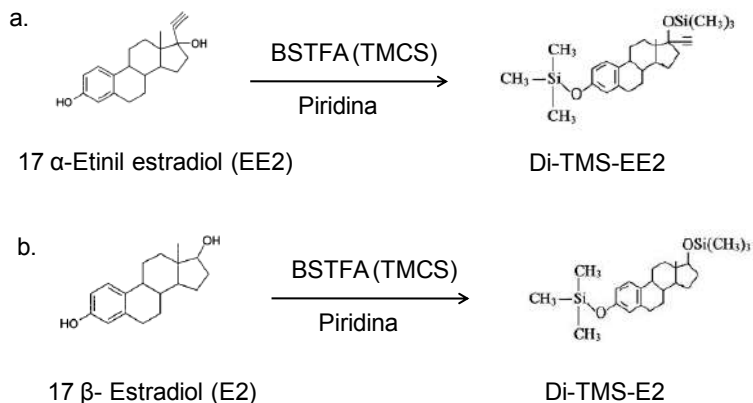


Figura 2 Ecuaciones que representan el procedimiento de derivatización de (a) EE2 y (b) E2 con ultrasonido en BSTFA+TMCS y piridina.

La derivatización de los esteroides permitió la obtención de señales de los compuestos en masas menores que las conseguidas cuando el análisis se realizó inyectando directamente siete disoluciones distintas, esto se debió a que la derivatización disminuye la posibilidad de degradación térmica de los compuestos y mejora las propiedades de interacción con la película que recubre la columna de separación capilar en el sistema de cromatografía de gases con espectrometría de masas (CGEM). Los datos experimentales, obtenidos después de la aplicación del procedimiento de derivatización a distintas concentraciones, se ajustaron a un modelo de regresión lineal ($p < 0.05$) con coeficientes de correlación (r) de 0.989 para EE2 y 0.998 para E2 (Figura 3).

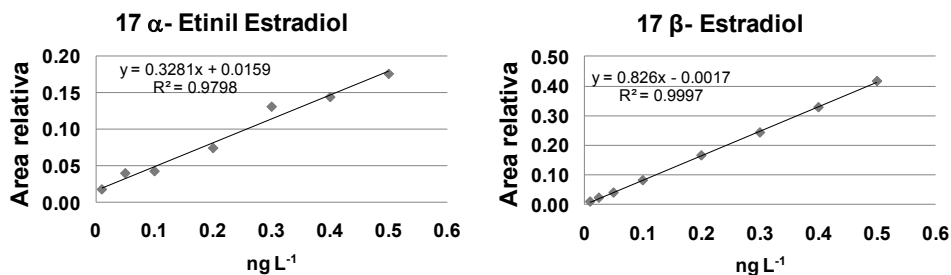


Figura 3 Linealidad del procedimiento de derivatización de esteroides y análisis químico por CGEM

4. Conclusiones

La aplicación de la técnica de extracción en fase sólida (EFS) facilitó la concentración eficiente de la masa de dos esteroides y dos fármacos disueltos en muestras de agua, su posterior obtención en disolventes orgánicos y favoreció su detección por cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de arreglo de diodos (CLAR-DAD) y se obtuvieron recobros que resultaron independientes de la cantidad de cada compuesto en el rango lineal del método analítico optimizado. El procedimiento de preparación de los

derivados silanizados de los esteroides, aunque incrementa el tiempo de tratamiento de muestra, favorece su separación y detección por CGEM y mostró ser también lineal a través del rango de concentraciones probadas. Además permitió la determinación de concentraciones menores que las obtenidas por CLAR. Sin embargo, ambos métodos son aplicables para la determinación de estos compuestos en muestras de agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento otorgado (Proyecto CONACYT-CB-84425).

5. Bibliografía

- D. Barceló and M. Petrovic (2006). Meeting report. LC-tandem MS workshop updates on latest developments and applications: Report on the Second International Workshop on "Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for Screening and Trace Level Quantitation in Environmental and Food Samples", Barcelona, Spain, 18 and 19 September 2006. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25:1043-1044.
- C.G. Daughton and Th. A. Ternes. (1999). *Environmental Health Perspectives Supplements*, 107:1-29.
- C. Desbrow, E.J. Routledge, G.C. Brighty, J.P. Sumpter, M. Waldock. (1998). Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environmental Science and Technology*, 32:1549-1558.
- C.J. Kelly. (2000). Short communication: Analysis of steroids in environmental water samples using solid-phase extraction and ion-trap gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Chromatography A*, 872:309-314.
- C. E. Purdom, P. A. Hardiman, V. J. Bye, N. C. Eno, C.R. Tyler, J. P. (1994). Sumpter. *Chemistry and Ecology*, 8:275-285.
- F. Pomati, A.G. Netting, D. Calamari, B.A. Neilan. (2004) Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. And *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology*, 67:387-396.
- J.A. Bowden, D.M. Colosia, D.C. Mora-Montero, T.J. Garrett, R.A. (2009). Short communication. Enhancement of chemical derivatization of steroids by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *Journal of Chromatography B*, 877:3237-3242
- J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, M. Callejón. (2005). Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detectors. *Analytica Chimica Acta*, 550:116-122.
- M. J. López de Alda and D. Barceló. (2001). Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 892:391-406.
- M. Velicu and R. Suri. (2009). Presence of steroid hormones and antibiotics in surface water of agricultural, suburban and mixed-use areas. *Environmental Monitoring and Assessment*, 154:349-359.
- S. Mitra. (2003) Sample preparation techniques in analytical chemistry. En: *Chemical Analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications* (J.D. Winefordner, Ed). Wiley-Interscience, New Jersey, 458p.
- Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani. (2009) Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment*, 407:731-748

La problemática de la identificación y medición: Implementación de técnicas analíticas para contaminantes emergentes de importancia

N. Ramírez¹, C. Vázquez, M. Sánchez, M. Avilés, L.A. González, A.M. Sandoval.

¹Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). Jiutepec, Mor. México.
nramirez@tlaloc.imta.mx

Resumen. La limitada disponibilidad de métodos para la identificación y medición de compuestos emergentes de los cuales se sabe poco acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimientos ambientales, motivó que el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) por medio de la Coordinación de Tratamiento y Calidad del Agua definiera entre sus metas el implementar las técnicas analíticas para la identificación y cuantificación de hormonas, como la Estrona, Estradiol y sus metabolitos, fármacos como el Ácido Clofíbrico y sus derivados (Gemfibrozil y Bezafibrato), así como algunos antibióticos entre ellos la Tilosina y la Amoxicilina. Así mismo, se iniciaron trabajos en la aplicación de RT-PCR en Tiempo Real para evaluar los efectos toxicogenómicos de contaminantes emergentes en biomarcadores, metodología que permite evaluar el análisis de la expresión genética proporcionando información relevante sobre el estado de las células y sus respuestas a los estímulos de los contaminantes emergentes.

Palabras clave: Cromatografía, Contaminantes emergentes, Toxicogenómico

1. Introducción

Los contaminantes emergentes son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimientos ambientales, razón por la cual no han sido regulados y la disponibilidad de métodos para su análisis sea limitada (Petrovic M et al., 2003).

Las metodologías analíticas para la identificación de contaminantes emergentes deben ser rápidas, sensibles y selectivas para un amplio rango de compuestos. No hay control para un gran número de contaminantes y sus productos de degradación, hay por tanto una gran necesidad de métodos que nos permitan realizar, junto con el análisis de los compuestos seleccionados, un “screening” o búsqueda de un gran número de compuestos. Para ello es necesario disponer de las técnicas analíticas que permitan realizar la identificación y cuantificación de estos compuestos (Amadeo R. *et al.*, 2010).

Los contaminantes emergentes que suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos, en particular, los antibióticos (Jones OA et al., 2001). Las concentraciones que se han encontrado en aguas superficiales (como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas de depuración de aguas) o en aguas subterráneas (debido a la escasa atenuación que experimentan algunos compuestos durante la filtración a través de suelos) se sitúan normalmente en el rango de ng/L o µg/L, (Hernando MD et al., 2006a; Díaz-Cruz MS, Barceló D, 2005). Pero lo que ha despertado una mayor preocupación ha sido el hallazgo de algunos de ellos (como el Ibuprofeno, el 17 Diclofenaco, la Carbamacepina, o el Ácido Clofíbrico) en aguas potables (Bedner M, Maccrehan WA, 2006). La necesidad de trabajar en esta línea de investigación, en la que

se debe incluir el estudio de los metabolitos y los productos de transformación (Miao XS et al., 2005; Bedner M, Maccrehan WA, 2006) ha permitido que los avances tecnológicos existentes en el campo de la química analítica permitan afrontar hoy por hoy este reto con grandes probabilidades de éxito.

La Coordinación de Tratamiento y Calidad del Agua consciente de la importancia que representa la identificación y cuantificación de estos compuestos tanto en agua de fuente de abastecimiento como residual, a partir del 2010 inició trabajos para el desarrollo e implementación de metodologías por Cromatografía de Gases o Cromatografía de Líquidos. Las metodologías para identificar y cuantificar los contaminantes emergentes implementados en el IMTA, se han definido con base en la presencia e impacto de los compuestos, entre los que se tienen la Estrona, 17 β Estradiol, Etilnil Estradiol, Gemfibrozil, Bezafibrato, Acido Clofibrico, Tilosina y Amoxicilina.

La incidencia y la contribución de riesgo de los contaminantes emergentes, sus efectos en la salud humana y en los organismos acuáticos es difícil de predecir, para enfrentar esta problemática, se ha desarrollado una gran variedad de estrategias mediante esquemas biotecnológicos que detectan sustancias xenobióticas que contaminan el ambiente, como los herbicidas, pesticidas, antibióticos, refrigerantes, detergentes, derivados del petróleo, disolventes, disruptores endócrinos, y nuevos productos generados por el hombre (Sandoval A. *et al.*, 2010)

2. Metodología

La implementación de técnicas analíticas para contaminantes emergentes en el IMTA, se desarrolla en una serie de procedimientos que abarca desde la búsqueda bibliográfica sobre métodos de análisis, adquisición de material, reactivos y estándares hasta llegar a la implementación de la técnica. En la figura 1 se muestra cada uno de los pasos a seguir.

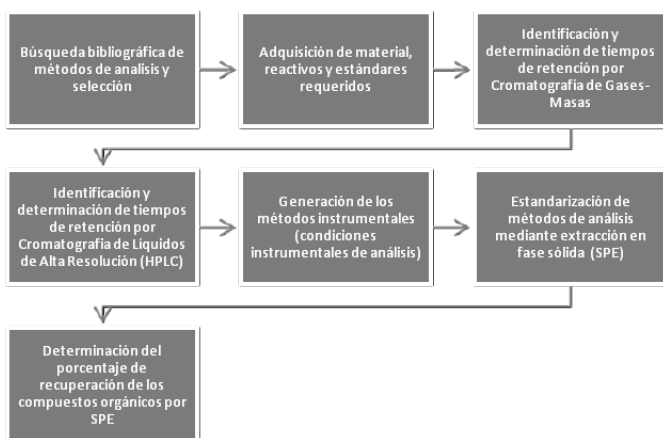


Figura 1 Desarrollo de la implementación de los métodos.

Existen procesos intermedios en la identificación y determinación de contaminantes que son importantes explicar.

2.1. Identificación del contaminante de estudio

Para seleccionar el contaminante específico a identificar y cuantificar, es importante primero conocer el contexto del problema ambiental del objeto de estudio, existen millones de contaminantes, sin embargo será emergente aquel que por su elevado consumo, persistencia y/o afectación a la salud humana sea importante y urgente identificar para posteriormente elegir la técnica. La problemática es que muchos contaminantes presentan elevada actividad a concentraciones muy pequeñas (ng/L o µg/L, pg/mL). La elección de una técnica cromatográfica concreta dependerá de la naturaleza y cantidad de la muestra, del objetivo de la investigación y de las limitaciones del tiempo y equipo asequible.

Para el análisis de contaminantes, se han empleado fundamentalmente la cromatografía de gases y líquidos con espectrometría de masas, pero la tendencia es a emplear, tanto en una como en otra, la espectrometría de masas en tándem para poder diferenciar entre posibles isómeros (Díaz-Cruz MS, Barceló D, 2005; Petrovic *et al.*, 2005; Petrovic M, Barceló D, 2006).

2.2. Selección del método

La selección de los métodos depende de las propiedades físicas y químicas del compuesto. El Análisis Cromatografía de Líquidos Masas - Masas (LC-MS/MS) es más adecuado para la medición de compuestos que son más polares y muy solubles en agua, mientras que la Cromatografía de Gases Masas – Masas (GC-MS/MS) es mejor para los compuestos más volátiles. (Fatta *et al.*, 2007).

En la cromatografía de gases, la elección del gas dependerá del tipo de detector, la selección de la columna (fase estacionaria) dependerá de la polaridad de los compuestos a separar y el detector dependerá del tipo de compuestos a detectar. El layout de los parámetros del rango de temperatura del horno, la adecuada selección de la columna, empaque, longitud y diámetro, tipo de detector, temperaturas del detector e inyector y volúmenes de analito, deberán ser establecidas de modo tal que se obtenga la mayor eficacia en separar los analitos, y con la mejor resolución posible. La eliminación de interferencias de la muestra dependerá de la preparación previa de la misma. La elección de los estándares es fundamental en el desarrollo de cualquier técnica. En la cromatografía de líquidos la estabilización de la línea base de la fase móvil en la fase estacionaria (posterior al frente del solvente) a través del tiempo es fundamental para establecer un método. Una línea base (solvente) poco estable o irregular que cambia de intensidad frente al detector a medida que eluye debe ser afinada y estabilizada antes de introducir los analitos.

Debido a las pequeñas concentraciones que es preciso cuantificar, como etapa previa al análisis es preciso realizar en algunos casos una preconcentración del analito. Para ello y tratándose del medio acuático, la técnica más utilizada es la denominada Extracción en Fase Sólida (SPE, Solid Phase Extraction). Esta técnica consiste en la adsorción del analito sobre una fase sólida, haciendo pasar un volumen determinado (desde unos pocos mililitros hasta varios litros) de la muestra por el cartucho de adsorción, para finalmente, mediante un cambio de disolvente, desorberlo en un pequeño volumen. Este proceso consta de cuatro etapas que se esquematizan en la figura 2.

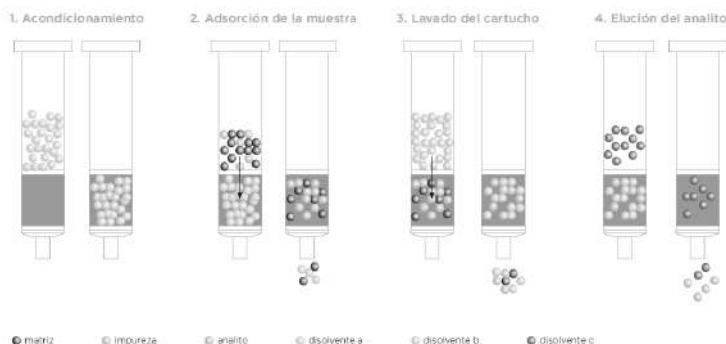


Figura 2 Procedimiento de extracción mediante cartuchos SPE

Existe una amplia variedad de cartuchos SPE con diferentes fases estacionarias y mecanismos de adsorción, lo que permite la retención de una amplia gama de analitos, desde los más apolares empleando fases lipofílicas, hasta los más polares empleando fases de intercambio iónico (Fernández, 2008).

2.3. Implementación del método

La implementación de una técnica analítica es netamente empírica, el perfil de los analitos que se quiera determinar, la elección de la fase móvil, los tiempos de retención (elución) estarán dados exclusivamente por las condiciones particulares de la columna (fase estacionaria) frente al equipo. Las rampas de temperatura a seleccionar bien pueden ser isotérmicas o escalonadas.

2.4. Evaluación del efecto de contaminantes emergentes en biomarcadores

La aplicación de RT-PCR en Tiempo Real para evaluar el efecto toxicogenómico de contaminantes emergentes en biomarcadores (etapa embrionaria del pez *Danio rerio*). Con el equipo de PCR 7500 en tiempo real se podrán realizar pruebas con un enfoque toxicogenómico en el que evaluaremos los efectos de expresión genética utilizando como modelo el pez cebra en su etapa embrionaria. La aplicación del equipo de PCR 7500 en tiempo real permite evaluar el análisis de la expresión genética proporcionando información relevante sobre el estado de las células y sus respuestas a los estímulos de estas sustancias químicas (Sandoval A. *et al.*, 2010).

3. Resultados

A la fecha entre las técnicas analíticas implementadas para contaminantes emergentes de importancia en el IMTA, se encuentran: Identificación y cuantificación de las hormonas, Estrona, Estradiol y sus metabolitos, fármacos como el Ácido Clofibrato y sus derivados (Gemfibrozil y Bezafibrato), así como algunos antibióticos entre ellos la Tilosina y la Amoxicilina. En la tabla 1 se presenta algunos de estos compuestos emergentes analizados.

Tabla 1 Contaminantes emergentes analizados

| Compuesto | |
|-------------------------|--|
| Estrona | Hormona estrogénica secretada por el ovario y el tejido adiposo. |
| 17β Estradiol | Hormona esteroide sexual femenina ayuda el crecimiento para los órganos reproductivos |
| 17 α Etinilestradiol | Estrógeno derivado del Estradiol indicado en fórmulas que producen la píldora anticonceptiva, es uno de los medicamentos más usados en el mundo |
| Gemfibrozil/Bezafibrato | Sustancia derivada del ácido fibríco, se utiliza para disminuir los niveles de triglicéridos en sangre |
| Ácido Clofibríco | Metabolito activo procedente de los reguladores de lípidos Clofibrato, Etofibrato y teofibrato |
| Tilosina | Antibiótico del grupo de los macrólidos, utilizado para combatir neumonía, septicemia hemorrágica, mastitis, conjuntivitis, leptopirosis, micoplasmosis, etc. en diversos animales domésticos como ovinos, caprinos, bovinos, cerdos y aves. |
| Amoxicilina | Antibiótico derivado de la penicilina |
| Diclofenaco | Indicado para reducir inflamaciones y como analgésico |

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la validación de los métodos.

3.1. Hormonas

Una vez realizada la implementación del método de análisis, se requiere realizar la validación del método por lo que se obtuvieron los Límites de Detección (ng/L), y de Cuantificación, Precisión, Exactitud y Coeficiente de variación de dos hormonas: 17β Estradiol y 17α Etinil estradiol, los resultados son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2 Resultados de validación del método

| Compuestos Orgánicos Emergentes | LD ng/L | LC ng/L | Precisión (%) | Exactitud (%) | CV (%) |
|--|----------------|----------------|----------------------|----------------------|---------------|
| 17 β Estradiol | 0.008 | 0.054 | 93.173 | 71.45 | 6.827 |
| 17 α Etinil estradiol | 0.003 | 0.022 | 93.313 | 47.17 | 6.687 |

3.2. Fármacos

En la tabla 3, se presentan los resultados de las validaciones de dos fármacos, se observan coeficientes de variación menores al 10%, lo que indica que es un método altamente preciso. Se tiene una exactitud del 89% para Ácido Clofibríco y 106% para Gemfibrozil.

Tabla 3 Resultados de validación del método

| Compuestos Orgánicos Emergentes | LD µg/L | LC ug/L | Precisión (%) | Exactitud (%) | CV (%) |
|---------------------------------|---------|---------|---------------|---------------|--------|
| Ácido Clofibrico | 0.0003 | 0.0053 | 98.174 | 89.11 | 1.826 |
| Gemfibrozil | 0.0006 | 0.0071 | 97.319 | 106.57 | 2.681 |

En la figura 3 se presentan cromatograma en modo SCAN donde se observa la identificación de los compuestos.

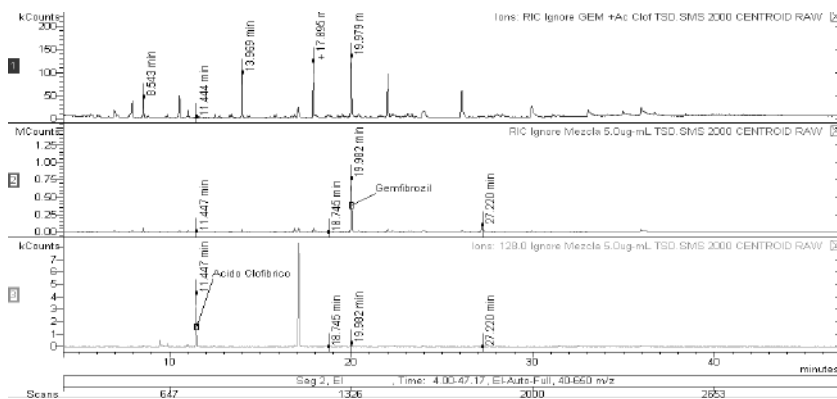


Figura 3 Cromatograma de Ácido Clofibrico y Gemfibrozil en modo SCAN

Finalmente una vez validado el método, se generó el procedimiento de análisis de estos dos fármacos en agua potable y agua residual.

3.3. Antibióticos

- Como se indico anteriormente, uno de los antibióticos que se esta trabajando es la Tilosina, para la cual se obtuvo una curva de calibración, la cual es lineal en el rango de concentraciones de 5 a 50 µg/mL, por el método de HPLC-UV, el que fue preciso y exacto. En la figura 4 se presentan algunas de las curvas de calibración obtenidas.

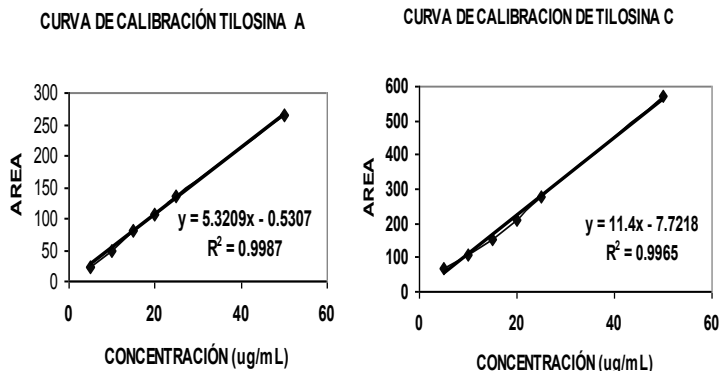


Figura 4 Curvas de calibración de Tilosina a y c

Así también, se obtuvo un coeficiente de correlación mayor de 0.998 para la relación de áreas versus concentraciones, lo que sugiere una fuerte relación entre la respuesta del instrumento y las concentraciones conocidas de Tilosina. Un Coeficiente de variación menor del 10% indica que el instrumento es preciso bajo las condiciones del análisis establecidas. El coeficiente de variación promedio 3.98% muestra que el método es reproducible. El método de extracción alcanza un porcentaje promedio de recuperación del 40%. No se encontraron picos que interfirieran de manera significativa con la respuesta de Tilosina.

Así como para el Ácido Clofibrico se desarrolló un método rápido de extracción, para la Tilosina se desarrollo un método rápido y específico por HPLC-UV mediante extracción de fase sólida para analizar muestras de agua residual porcina.

- b) Para los casos del Diclofenaco y Amoxicilina se presentan los resultados de validación en la tabla 4, para los métodos por cromatografía de gases-masas y cromatografía de líquidos.

Tabla 4 Resultados de validación del método

| Compuestos Orgánicos Emergentes | LD ng/L | LC ng/L | Precisión (%) | Exactitud (%) | CV (%) | m | b | r |
|------------------------------------|------------|------------|------------------|------------------|-----------|------|-------|------|
| Diclofenaco GC/MS | 1.5 | 8.4 | 90.68 | 86.94 | 9.32 | 0.99 | 0 | 0.99 |
| Diclofenaco HPLC | 59.34 | 271.35 | 85.99 | 56.49 | 14.01 | 0.93 | -0.02 | 0.99 |
| Amoxicilina | | | | | | 0.98 | -0.96 | 0.99 |

3.4. Evaluación del efecto de contaminantes emergentes por biomarcadores

El laboratorio de Calidad del Agua del IMTA está creando una línea de investigación y aplicación que pretende atender la demanda de información técnica y científica en materia de expresión genética causada por la contaminación (Sandoval *et al.*, 2010). Se ha realizado el diseño de primers y sondas mediante software específico con información de los genes del pez *Danio rerio*. Con el equipo de PCR en tiempo real se esta implementando un método que permite determinar los genes con susceptibilidad a daño,

detectando patrones de toxicidad y obteniendo los perfiles específicos de expresión de genes que resulten en la generación de biomarcadores de exposición y de riesgo, biomarcadores de efecto temprano que identifiquen el desarrollo precoz de una enfermedad antes de que sean evidentes cambios clínicos típicos, e identificando factores de susceptibilidad frente a las distintas exposiciones tóxicas.

4. Conclusiones

La importancia en la identificación y cuantificación de los compuestos es cada vez mayor, debido a la presencia de contaminantes emergentes en aguas superficiales como subterráneas, con la implementación de metodologías como las de cromatografía de líquidos y cromatografía de gases-masas es posible obtener una detección y prevención a posibles repercusiones en la calidad del agua. Con la implementación de métodos que utilizan biomarcadores, se proporcionará un conjunto integrado de herramientas que puedan utilizarse para ayudar a la toma de decisiones, mediante la mejora de la capacidad predictiva temprana para evaluar el estrés ambiental por los contaminantes en los ecosistemas y sus posibles repercusiones en la salud humana.

5. Bibliografía

- Amadeo RF, María José GR, Sonia HL, María del Mar GR. (2010) Evaluación y presencia de contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y en aguas de río. RETEMA. 28-37.
- Bedner M, Maccrehan WA. (2006) Environ. Sci. Technol. 40, 516.
- Díaz-Cruz MS, Barcelo D. TRAC-Trend. (2005) Anal. Chem 24, 645.
- Fatta D, Nikolaou A, Achilleos A, Meric S. (2007) Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. TrAC Trend Anal Chem. 26:515–33.
- Fernández C. (2008) Análisis de residuos de fármacos en aguas continentales mediante cromatografía de líquidos y espectrometría de masas. 30-35.
- Hernando MD, Mezcua M, Fernandez-Alba AR, Barcelo D. Talanta (2006) 69, 334.
- Jones OA, Voulvoulis N, Lester JN. (2001) Environ. Toxicol. 22, 1383.
- Miao XS, Yang JJ, (2005) Metcalfe CD. Environ. Sci. Technol. 39, 7469.
- Petrovic M, Barcelo D. (2006) Anal. Bioanal. Chem. 385, 422.
- Petrovic M, González S, Barceló D. (2003). TRAC-Trends Anal. Chem. 22, 685
- Petrovic M, Hernando MD, Diaz-Cruz MS, Barcelo D. J. (2005) Chromatogr. A 1067, 1.
- Skoog, Douglas A. y Leary, James J. (1994) Análisis Instrumental. Armenia: McGraw-Hill. 84-481-0191-X.
- Sandoval AM, Medrano MG, Cervantes FR. (2010). Aplicación de RT-PCR en Tiempo Real para evaluar el efecto de contaminantes en biomarcadores.

Tratamiento de micro-contaminantes orgánicos refractarios por procesos directos e indirectos de oxidación electroquímica

F. Zaviska¹, P. Drogui¹, P. Gortáres Moroyoqui²

¹ INRS—Eau Terre et Environnement, Québec, G1K 9A9, Canada
francois.zaviska@ete.inrs.ca;patrick.drogui@ete.inrs.ca

² Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON), Ciudad Obregón, México
pablo.gortares@itson.edu.mx

Resumen. La degradación de diferentes micro-contaminantes orgánicos, en medio sintético fue investigado usando un proceso de electro oxidación. Varios micro-contaminantes orgánicos como violeta de metil 2b (colorante), atrazina (pesticida), cloro tetraciclina (antibiótico) y bisfenol A con diferentes propiedades fisicoquímicas fueron el objeto de este estudio. Electrolisis fue llevado a cabo usando una celda electrolítica cilíndrica de 2 L con dos ánodos circulares (metal expandido) y dos cátodos circular (acero inoxidable) alternados en el arreglo de la unidad. Diferentes parámetros de operación como material del ánodo (Ti/IrO₂, Ti/SnO₂ y Ti/PbO₂), Intensidad de corriente, tiempo de electrolisis, temperatura, tipo y concentración de electrolito fueron evaluados y optimizados en términos de la remoción del contaminante y del costo de energía. Se utilizó un diseño experimental para describir diferentes procesos de degradación y para determinar las condiciones óptimas. Los resultados de este estudio muestran que este tratamiento electroquímico es muy efectivo para la degradación de varios tipos de micro-contaminantes y la de remoción de contaminantes fue mayor del 90% independientemente del contaminante estudiado. Intensidad de corriente, tiempo de electrolisis y material del ánodo fueron los parámetros de mayor influencia en el proceso de electro oxidación. Ti/PbO₂ fue el más eficiente como material del ánodo.

Palabras claves: Micro contaminantes orgánicos, electro oxidación, colorante, pesticida, farmacéutico y tratamiento de agua.

1. Introducción

En años recientes, numerosos trabajos de investigación se han enfocado en el proceso de electro-oxidación (EO) debido a la aparición de contaminantes emergentes (PCBs, HAPs, CEDs, pesticidas y otros), los cuales son compuestos orgánicos recalcitrantes y difíciles de oxidar mediante tratamientos biológicos y químicos tradicionales. Muchos contaminantes orgánicos refractarios son tóxicos y pueden interferir con el sistema hormonal (disruptor endocrino) como los antibióticos (cloro tetraciclina). Este tipo de tecnología ha sido ampliamente aplicada para el tratamiento de diferentes efluentes, tales como textiles (Wang et al., 2004), lixiviados de relleno sanitario (Martinez-Huitl y Ferro, 2006; Deng y Englehardt, 2007), agua residual de aceite de olivo (Morao et al., 2004), lodo de aguas residuales municipales (Morao et al., 2004), de curtiduría (Panizza y Cerisola, 2004; Rao et al., 2001) utilizando electrodos de diferentes materiales. El interés de usar oxidación electroquímica se basa en la capacidad de reacción en los contaminantes usando efectos directos e indirectos de corriente eléctrica. El contaminante orgánico puede oxidarse en la superficie del electrodo (oxidación anódica directa) o en

una solución usando un mediador (HClO , HBrO , H_2O_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, y otros) generado electroquímicamente (oxidación indirecta) (Grimm et al., 1998; Drogui et al., 2001). En este estudio, un proceso de oxidación electroquímica fue desarrollado para remover de efluentes diferentes tipos de contaminantes orgánicos refractarios violeta de metil 2B, atrazina, cloro tetraciclina y bisfenol A).

2. Metodología

Preparación de agua residual sintética

Las soluciones sintéticas de agua residuales investigadas en este estudio se prepararon usando químicos puros incluyendo violeta de metil 2B (J.T. Baker Chemical, New Jersey, USA), atrazina (Supelco), cloro tetraciclina (Sigma-Aldrich) y bisfenol A (BFA) (Sigma-Aldrich) en 100 mg.L^{-1} , 0.1 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} y 1 mg.L^{-1} respectivamente. Violeta de metil 2B y cloro tetraciclina fueron analizados por un espectrofotómetro UV (Carry UV 50, Varian Canadá), atrazina fue analizada después de la extracción por CG-SM (Clarus 500, Perkin Elmer) y BFA por CL-SMSM.

Unidad Experimental

Los ensayos fueron realizados en un sistema cerrado, representado esquemáticamente en la Fig. 1. Un reservorio de PVC de un litro (4), una bomba de reciclaje (5) y una celda electrolítica (1) constituyen principalmente el sistema. El reactor utilizado tenía una capacidad de 2 L y estaba hecha de material PVC con una dimensión de 15 cm (altura) x 14 cm (diámetro). La celda electrolítica comprende dos ánodos (Ti/IrO_2 , Ti/SnO_2 o Ti/PbO_2) y dos cátodos (Ti) en forma de metal expandido, cada uno con una área superficial sólida de 65 cm^2 y una área superficial vacía de 45 cm^2 .

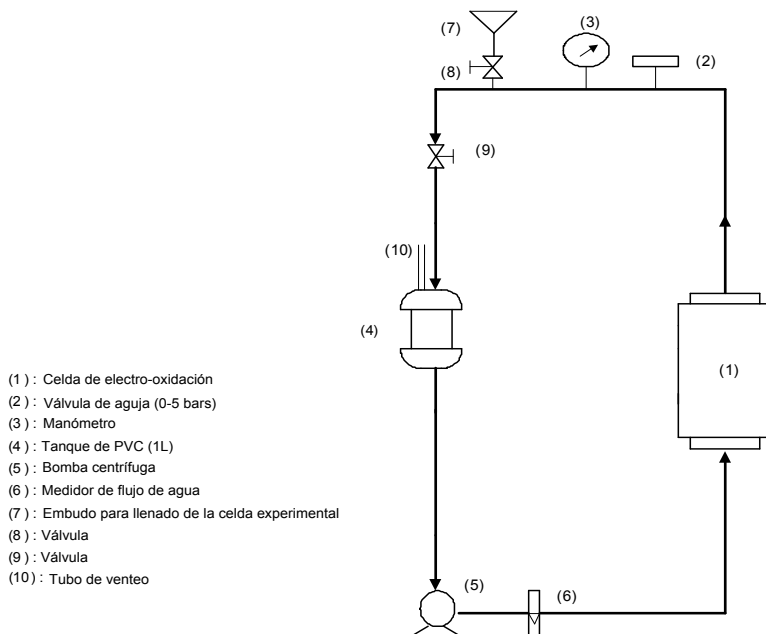


Figura 1. Unidad de electro-oxidación. Sistema cerrado con recirculación.

3. Resultados

La primera parte de este proyecto consistió en evaluar la capacidad de la celda electroquímica de producir oxidantes como el cloro activo. La mejor eficiencia de corriente fue registrada durante la electrolisis de la solución cloruro sodio a una concentración de 1.0 g.L^{-1} , con una densidad de corriente fija de 15 mA.cm^{-2} dando un rango de producción de cloro activo alrededor de 6 mg.min^{-1} . Posteriormente, este proceso de oxidación electroquímica fue aplicado al tratamiento de un efluente sintético con diferentes tipos de contaminantes orgánicos refractarios. El Colorante orgánico sintético fue el primer contaminante estudiado, después atrazina, cloro tetraciclina y finalmente bisfenol A. Intensidad de corriente, tiempo de electrolisis, tipo de material en el ánodo, temperatura, velocidad de flujo de recirculación, tipo y concentración del electrolito fueron los parámetros evaluados y optimizados en términos de la degradación del contaminante y el costo operación. Entre los diferentes materiales del ánodo s evaluados, Ti/PbO_2 resultó ser el electrodo más efectivo al permitir degradar diferentes tipos de contaminantes con una tasa de remoción por arriba de 90%. Un diseño experimental fue utilizado para describir diferentes procesos de degradación y evaluar el efecto de cada parámetro y sus interacciones eventuales. Posteriormente, del modelo matemático resultado del diseño experimental, fue posible determinar las condiciones óptimas experimentales del proceso electro-oxidación. Las mejores condiciones y resultados electrolíticas en términos de la remoción del contaminante y el costo de la energía operativa son resumidos en la tabla 1.

Tabla 1 Tratamiento Electroquímico de un efluente sintético.

| Parámetros | Contaminantes orgánicos | | | |
|--|-------------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | Violeta de Metil 2b | Atrazina | Clorotetraciclina | BFA |
| Condiciones óptimas de operación | | | | |
| Ánodo | Ti/IrO_2 | Ti/IrO_2 | Ti/PbO_2 | Ti/PbO_2 |
| Cátodo | Ti | Ti | Ti | Ti |
| Intensidad de corriente (mA.dm^{-3}) | 15 | 10,5 | 15 | 14,6 |
| Tiempo de tratamiento (min) | 20 | 22 | 50 | 100 |
| Tipo de electrolito | NaCl | NaCl | $\text{NaCl/Na}_2\text{SO}_4$ | Na_2SO_4 |
| Conc. De electrolito (g.L^{-1}) | 0.2 | 1 | 0.2 (1:1) | 0.25 |
| Velocidad de flujo (L.min^{-1}) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | 22 | 22 | 15 | 22 |
| Consumo de energía (kWh.m^{-3}) | 3.81 | 0.81 | 4.58 | 16.3 |
| Características iniciales del efluente sintético | | | | |
| Concentración de contaminante (mg.L^{-1}) | 51 | 0.1 | 10 | 1 |
| Longitud de onda (nm) | 585 | - | 366 | - |
| (DQO) (mg.L^{-1}) | 63 | - | - | - |

| Características del efluente | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Conc. residual del contaminante (mg.L^{-1}) | 0.7 | 0.027 | 0.6 | 0.1 |
| Remoción del contaminante (%) | 98.6 | 73 | 94 | 90.1 |
| DQO (mg.L^{-1}) | 16 | - | - | - |
| Costos | | | | |
| Energía ($\text{\$.m}^{-3}$) | 0.229 | 0.048 | 0.275 | 0.977 |
| Electrolito ($\text{\$.m}^{-3}$) | 0.012 | 0.060 | 0.012 | 0.075 |
| Costo total ($\text{\$.m}^{-3}$) | 0.241 | 0.108 | 0.287 | 1.052 |

Un ejemplo de representación en 3D del proceso de degradación de contaminantes en función del tiempo de electrólisis e intensidad de corriente se muestra en la figura 2.

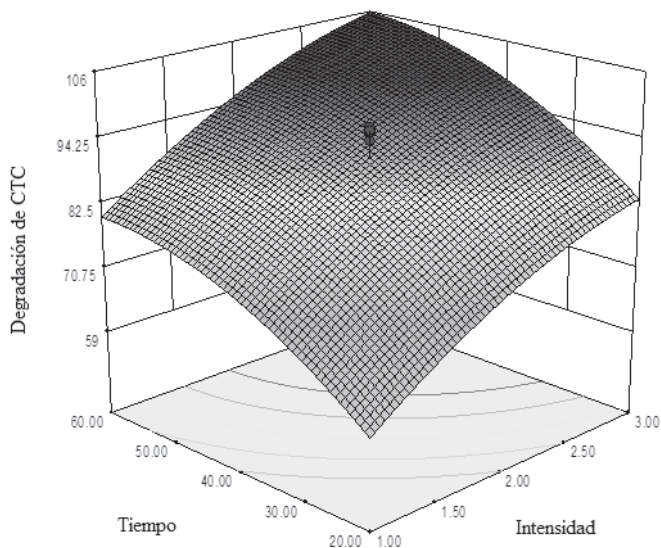


Figura 2 Efecto de la intensidad de corriente y tiempo de de electrólisis sobre la remoción de cloro tetraciclina (CTC) (la temperatura se mantuvo constante a 13.5°C en los puntos centrales de la región estudiada)

En la figura 2 se puede observar el efecto sinérgico de la intensidad de corriente y el tiempo de electrólisis sobre la remoción de cloro tetraciclina.

4. Conclusiones

La técnica de electro-oxidación usando ánodos de Ti/SnO_2 , Ti/IrO_2 y Ti/PbO_2 en presencia de cloruro de sodio puede ser la base de un efectivo y económico proceso capaz de remover micro contaminantes orgánicos de agua, tal como colorantes, plaguicidas, y farmacéuticos. El interés de usar técnicas electroquímicas para el tratamiento de agua se basa en su capacidad para reaccionar con los contaminantes, sea de forma directa o indirecta. La oxidación directa del contaminante se lleva a cabo en la superficie del ánodo

(debido a la generación de radicales hidroxilos), mientras que la oxidación indirecta es a través de un mediador generado electroquímicamente (HClO , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, and otros) .Este proceso de tratamiento es una buena alternativa para tratar agua potable, agua residual industrial, agua residual agrícola y agua residual municipal.

5. Bibliografía

- Deng, Y. and Englehardt, J.D. (2007) Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Manag.* 27, 380-388.
- Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C. and Rambaud, A. (2001) Hydroxide peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection. *J. Appl. Electrochem.* 31, 877-882.
- Grimm, J., Bessarabov, D. and Sanderson, R. (1998) Electroassisted method for water purification. *Desalination* 115, 285-294.
- Martínez-Huitle, CA, and Ferro, S. (2006). "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes". *Chemical Society Review*, 35, 1324-1340
- Morao, A., Lopes, A., De Amorin, M.T.P. and Goncalves, I.C. (2004) Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Electrochimica Acta* 49, 1587-1595
- Panizza, M. and Cerisola, G. (2004) Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5470-5475.
- Rao, N.N., Somasekhar, K.M., Kaul, S.N. and Szpyrkowicz, L. (2001) Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76, 1124-1131.
- Wang, A., Qu, J., Liu, H. and Ge, J. (2004) Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere* 55 (9), 1189-1196.

Tratamiento de hormonas y fármacos supresores del colesterol mediante biorreactores con membranas sumergidas

P. Mijaylova Nacheva¹, E. B. Estrada Arriaga¹, T. Gutiérrez Macías²

¹ Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). Jiutepec, Morelos.

petiam@tlaloc.imta.mx, edson@tlaloc.imta.mx

² Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Campus Morelos, FI-UNAM, Jiutepec, Morelos. m.i.gutierrezmt@hotmail.com

Resumen. En este artículo se presenta una breve revisión del estado de arte en el tema de tratamiento de hormonas y fármacos supresores del colesterol en diferentes sistemas de tratamiento de aguas residuales, así como los resultados de un estudio experimental de la remoción de las hormonas naturales estrona (E1) y estradiol (E2), y de la hormona sintética etinilestradiol (EE2) usando biorreactores aerobios con membranas sumergidas. Los reactores fueron operados con diferentes tiempos de residencia hidráulica (TRH), tiempos de retención celular (TRC), cargas orgánicas y concentraciones de biomasa. Las mejores remociones de las hormonas, de 99.9%, se determinaron operando con TRH de 12 h y TRC de 60 d. Con TRH de 7 h las remociones obtenidas fueron menores de 97.8%. Con TRC menores de 45 d y mayores de 75 d las eficiencias de remoción de las hormonas se vieron afectadas. En el estudio se aplicaron cargas orgánicas en el intervalo de 0.14-0.74 kg DQO.kg SSV⁻¹.d⁻¹. No se observó un efecto significativo de la carga orgánica sobre la remoción de las hormonas. La concentración de la biomasa en los reactores en el intervalo entre 4.5 y 6.5 g SSV.L⁻¹ tampoco tuvo un efecto estadísticamente significativo en la remoción de las hormonas. Se comprobó que el incremento de la actividad nitrificante de la biomasa está ligado con un aumento de la remoción de las hormonas. Los biorreactores con membranas sumergidas pueden remover eficazmente las hormonas E1, E2 y EE2 en las aguas residuales.

Palabras clave: Aguas residuales; hormonas; supresores de colesterol; tratamiento.

1. Introducción

Durante décadas la comunidad científica ha realizado estudios sobre los efectos de diversos contaminantes químicos, tales como compuestos perfluorados, sulfonados, hidrocarburos aromáticos, pesticidas, dioxinas entre otros, cuya presencia en el medio ambiente provoca efectos adversos en la flora y fauna, y en la salud humana (Becker *et al.*, 2008; Pressman *et al.*, 2004; Xia *et al.*, 2005; Mattson, 2007). Estos compuestos ya están regulados por distintas legislaciones. El desarrollo de nuevos y sensibles métodos de análisis ha permitido alertar la presencia de otros contaminantes potencialmente peligrosos, denominados globalmente como “emergentes” en las aguas superficiales, subterráneas y en las descargas de aguas residuales. La agencia de protección ambiental de Estados Unidos de América (EPA US) se refiere a los contaminantes emergentes (CE) como materiales o productos químicos caracterizados por ser una amenaza para la salud humana y para el ambiente. No se tiene un amplio conocimiento de su impacto en el ambiente y en el hombre, y se carece de una normativa que los regule (EPA, 2008). Los CE son de distinto origen y naturaleza química (Barceló y López, 2007; Smital, 2008). El término “emergente” es usado no solo para el agente contaminante, si no también como

una nueva "preocupación emergente" por el efecto que desencadena la presencia de estos contaminantes detectados recientemente en el agua residual (Daughton, 2001). Todavía no se tienen datos suficientes para una valoración apropiada de su impacto (Barceló y Petrovic, 2006; Robinson *et al.*, 2007). La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de compuestos y productos de uso diario. Dentro de ellos se encuentran los esteroides estrógenicos, fármacos, compuestos bromados retardantes de llama, parafinas cloradas, pesticidas polares y compuestos perfluorados entre otros. Los esteroides estrógenicos son compuestos con un alto potencial de disrupción endócrina. Los contaminantes del medio ambiente que tienen esta propiedad, una vez incorporados a un organismo, afectan su equilibrio hormonal. Los compuestos disruptores endocrinos se pueden clasificar en cuatro categorías principales: estrógenos esteroides naturales y sintéticos (Colborn y Clemet, 1992; Thorpe *et al.*, 2003); metabolitos de los detergentes (Snyder *et al.*, 2000); plastificantes (Purdom *et al.*, 1994; Sheanan *et al.*, 2002); y biocidas (Snyder *et al.*, 2000). De estos las de mayor actividad estrogénica son los estrógenos esteroides o hormonas estrogénicas (Körner *et al.*, 2000; Snyder *et al.*, 2001). Las hormonas son producidas por el organismo o introducidas a este con objetivos medicinales, luego son excretadas vía orina y heces fecales, por lo que acaban inevitablemente en las aguas residuales. Las principales hormonas estrogénicas naturales son: estrona (E1), 17 β - estradiol (E2), estriol (E3). El 17 α -etinilestradiol (EE2) es una hormona sintética derivada del E2 y es la sustancia activa de las pastillas anticonceptivas. Todos estos estrógenos esteroides han sido encontrados en influentes y efluentes de los sistemas de tratamiento de aguas residuales, así como en aguas superficiales (Tabla 1). Esto ha despertado una gran preocupación debido a que se ha encontrado que los compuestos disruptores endócrinos causan serios efectos negativos sobre la salud, tales como una disminución en la cantidad de espermatozoides, cáncer de mama y de próstata, diferentes anomalías en los sistemas reproductivos de los seres humanos, flora y fauna, como es por ejemplo la feminización en peces machos (Palace *et al.*, 2006; Mendes, 2002; Giwerzman *et al.*, 1993; Toppari *et al.*, 1996; Mendes, 2002). Se ha demostrado que los estrógenos esteroides causan efectos nocivos en peces en concentraciones muy pequeñas, de hasta sólo 1 ng/L (Purdom *et al.*, 1994; Harries *et al.*, 1997; Bachmann *et al.*, 2002; Aemi *et al.*, 2004). Entonces, a pesar de que los estrógenos esteroides se encuentran en el agua en muy pequeñas concentraciones, de varios ng/L, esta presencia es peligrosa tanto para los seres humanos, como para la flora y fauna.

Tabla 1 Concentraciones de compuestos disruptores endocrinos en diferentes matrices ambientales

| Matriz ambiental | E1 (ng/L) | E2 (ng/L) | E3 (ng/L) | EE2 (ng/L) | Referencia |
|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---|
| Influente agua residual | 44-102 | 11-180 | < 250 | < 120 | Baronti <i>et al.</i> (2000); Solé <i>et al.</i> (2000); Busch <i>et al.</i> (2002) |
| Efluente agua residual | <82 | <21 | <28 | <62 | Bachmann <i>et al.</i> (2002); Lintelmann <i>et al.</i> (2003) |
| Lodo residual | <37 | <49 | N.D. | <17 | Ternes <i>et al.</i> (2002) |
| Aguas superficiales | <17 | <8.8 | <3.1 | <5.1 | Stumpf <i>et al.</i> (1996); Bachmann <i>et al.</i> (2002); Ying <i>et al.</i> (2002) |
| Sedimentos | <2 | <1.5 | N.D. | <0.9 | Ternes <i>et al.</i> (2002) |

Son todavía poco los estudios de la capacidad de los sistemas de tratamiento convencionales para la remoción de los compuestos disruptores endócrinos. Sin embargo, las evaluaciones realizadas hasta el momento indican que estos sistemas no remueven al grado necesario los esteroides estrogénicos (a concentraciones menores de 1ng/L). Por

ejemplo, remociones bajas de estrógenos esteroides han sido reportados por Williams *et al.* (2003) y Easton *et al.* (2004) en sistemas de lodos activados: 50-90% de estrógenos naturales y 20-40% del estrógeno sintético EE₂. Aunque los mecanismos de la remoción de los estrógenos en las plantas de tratamiento biológicas no ha sido estudiado completamente, se supone que su remoción es llevada a cabo principalmente por la adsorción de estos compuestos en el lodo activado, ya que se ha reportado que los estrógenos naturales y/o sintéticos presentan una biodegradabilidad relativamente baja durante su tratamiento (Pentreath, 1997; Routledge *et al.*, 1999). Se ha encontrado que los procesos de tratamiento avanzado de las aguas residuales permiten obtener una reducción alta de su actividad estrogénica (Bringolf y Summerfelt, 2003).

Los compuestos fármacos son introducidos al organismo con objetivos medicinales, luego son excretados vía orina y heces fecales, por lo que están presentes en las aguas residuales. Los fármacos pueden ser excretados sin ningún cambio o como metabolitos (Strenn *et al.*, 2004). En general, en el organismo los fármacos son metabolizados por diversos mecanismos, luego son excretados en forma de derivados más polares y solubles en agua, que presentan una actividad farmacológica reducida respecto al compuesto original (Flores *et al.*, 2008; Bellido, 2006). El bezafibrato (BZF) por ejemplo, es un antilipemiente del cual se excreta un 50 % en forma de glucoronidos y 20 % en su forma original (Scharf *et al.*, 2002). Los fibratos se excretan entre el 95% y el 99% en la orina como ácido clofíbrico (ACL) libre y conjugado (MD consult, 2009; Davidson *et al.*, 2007). El gemfibrozil (GFZ) se excreta aproximadamente un 70% por orina, principalmente como glucurónido, menos del 2% se excreta como GFZ sin cambios y un 6% de la dosis se encuentra en las heces (Sacks, 2008). Otros autores, como Siemens *et al.* (2008), mencionan que la cantidad de GFZ excretada es de un 6% vía urinaria y 70 % como metabolitos y para el BZF un 50 % vía urinaria y 20 % como glucoronidos. Santos *et al.* (2010) realizaron una compilación de 134 publicaciones efectuadas en los últimos 12 años y reportaron que los fármacos más prevalecientes en las aguas residuales son los anti-inflamatorios en un 16%, antibióticos en un 15% y reguladores de lípidos en un 12% (Figura 1).

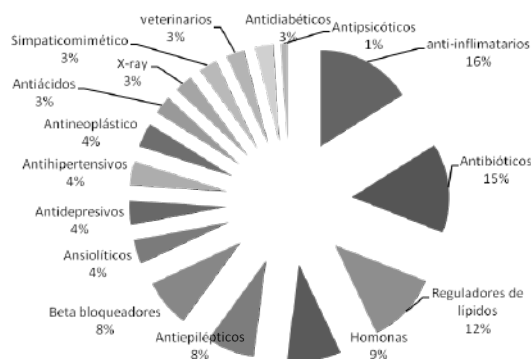


Figura 1 Fármacos detectados en agua residual, colectadas de 134 artículos publicados de 1997 al 2009 (Santos *et al.*, 2010).

Los fármacos están diseñados para ser muy activos e interaccionar con receptores específicos en el hombre y animales. Los efectos potencialmente acumulativos en el agua residual, ya sea a mediano o largo plazo pueden ocasionar daños en el medio ambiente o en el hombre causando procesos psicológicos anormales, debilitación reproductiva (US

Department of Health and human Services, 1998; EMEA, 2006), efectos crónicos e incluso toxicidad (Radjenovic *et al.*, 2007a; Verenitch *et al.*, 2006), además de crear una proliferación de microorganismos resistentes a los fármacos.

Estudios recientes han revelado presencia de fármacos supresores de colesterol en aguas superficiales y aguas subterráneas (Tabla 2). Las concentraciones de GFZ, BFC y ACL en influentes y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales se han reportado por varios autores (Tabla 3). En México, Gibson *et al.* (2007) reportaron concentraciones de GFZ de 640-680 ng·L⁻¹ en las aguas residuales del Emisor Central de la Ciudad de México. Siemens *et al.* (2008) realizaron un estudio de aguas residuales municipales en el Valle del Mezquital, con el objetivo de determinar las concentraciones y flujos de fármacos en este sistema de irrigación. Como resultado, las concentraciones de GFZ oscilaron entre 20 y 220 ng·L⁻¹ y las de BZF entre 80 y 100 ng·L⁻¹. Estas concentraciones son menores en comparación con los resultados de los estudios en ciudades europeas.

La remoción de los fármacos, al igual que el resto de los grupos de compuestos emergentes, es muy baja en las plantas de tratamiento convencionales, es por eso que se necesita tener en consideración su presencia en el diseño de los sistemas (Clara *et al.*, 2004; Kosjek *et al.*, 2007; Jáuregui *et al.*, 2007). Paxeus (2004) menciona que el sistema de lodos activados no permite lograr altas remociones para algunos fármacos (en especial los ácidos) y reporta una remoción del 55% para el GFZ. En Estados Unidos se han implementado diferentes métodos avanzados de tratamiento para la remoción de los compuestos emergentes, obteniendo una efectividad de 50-97 % en separación por membranas y de 90-99% en osmosis inversa (Robinson *et al.*, 2007). También se ha utilizado cloro libre en dosis de 3.5 mg·L⁻¹, obteniendo remociones máximas de estrona, trilocsan y naproxeno de 70%, remociones promedio de 30 a 70% para ibuprofeno y GFZ, y remociones menores de 30% para fármacos como carbamezapina, diazepam y galaxolide (Shane, 2008). Utilizando sistemas de luz UV a 40 mJ·cm⁻², Shane (2008) reportó un 70% de remoción máxima para fármacos como el triclosan y diclofenaco, sin embargo, con un sistema de ozonación y dosis de 2.5 mg·L⁻¹ reportó remociones mayores de 70% para fármacos como carbamezapina, ibuprofeno, GFZ entre otros.

Tabla 2 Concentraciones de compuestos disruptores endocrinos en diferentes matrices ambientales

| Fármaco | Concentración | Lugar | Referencia |
|-------------------|--|---|---|
| ACL y GFZ | 600 ng·L ⁻¹ | Río Ebro | Segarra, 2006 |
| ACL | los 250 ng·L ⁻¹ | El Río Llobregat | Barceló y López, 2007 |
| ACL BZF | 101 ng·L ⁻¹ 60 ng·L ⁻¹ | Rio Taff | Kasprzyk <i>et al.</i> , 2008 |
| BZF | 425-1,500 ng·L ⁻¹ | Río Tone | Nakada <i>et al.</i> , 2007 |
| ACL | 1 ng·L ⁻¹ | Mar del Norte | Weigel <i>et al.</i> , 2002 |
| GFZ | 750-1500 ng·L ⁻¹ | En aguas superficiales | Sanderson <i>et al.</i> , 2003 |
| GFZ | 190- 790 ng·L ⁻¹ 160 – 360 ng·L ⁻¹ | Cuerpos de irrigación Corrientes de agua | Pedersen <i>et al.</i> , 2005 |
| ACL BZF GFZ | 270 ng·L ⁻¹ 27 ng·L ⁻¹ 70 ng·L ⁻¹ | Las aguas superficiales y aguas subterráneas | Zwiener, 2007; Yi Hua <i>et al.</i> , 2006; Quintana y Reemtsma, 2004 |

Tabla 3 Concentraciones de fármacos reguladores de lípidos en plantas de tratamiento de aguas residuales municipales.

| Fármaco | Influyente, ng·L ⁻¹ | Efluente, ng·L ⁻¹ | Referencia |
|---------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| GFZ | 453-965 | - | Lishman <i>et al.</i> , 2006 |
| | nd-360 | - | Gros <i>et al.</i> , 2006 |
| | - | 4,760 | Andreozzi <i>et al.</i> , 2003 |
| | 90 | - | Radjenovic, 2007 |
| | 5,900 | - | Radjenovic, 2009 |
| | - | 4,800 | Pedersen <i>et al.</i> , 2005 |
| | 15,050 | 5,230 | Rosal <i>et al.</i> , 2009 |
| BZF | 7,300 | 1,000 | Kosma <i>et al.</i> , 2010 |
| | 2,200 | - | Vieno <i>et al.</i> , 2005 |
| | 1,550- 7,600 | - | Clara <i>et al.</i> , 2005 |
| | - | 1070 | Andreozzi <i>et al.</i> , 2003 |
| | 100 | 89 | Radjenovic, 2007 |
| | 4,900-7,500 | 2,200-4,600 | Poseidon, 2004 |
| | 29,000-800 | - | Radjenovic, 2009 |
| | 1,000 | 410 | Kasprzy <i>et al.</i> , 2008 |
| | - | 453 | Yi Hua <i>et al.</i> , 2006 |
| | - | 2,275 | Quintana y Reemtsa, 2004 |
| | - | 4,500 | Quintana <i>et al.</i> , 2004 |
| ACL | 15,000 | - | Ginebreda <i>et al.</i> , 2010 |
| | nd-720 | - | Gros <i>et al.</i> , 2006 |
| | 360 | - | Tauxe-Wuersh <i>et al.</i> , 2005 |
| | - | 680 | Andreozzi <i>et al.</i> , 2003 |
| | 86 | 74 | Radjenovic, 2007 |
| | 60-150 | 1-120 | Bernhard <i>et al.</i> , 2006 |
| | 2,600 | - | Gagnon <i>et al.</i> , 2008 |
| | - | 15,000 | Schröder, 2002 |
| | 52 | 17 | Kasprzy <i>et al.</i> , 2008 |
| | 140 | 40 | Pedrouzo <i>et al.</i> , 2007 |
| | - | 163 | Quintana y Reemtsma, 2004 |

El tratamiento de aguas residuales mediante el uso de biorreactores con membranas (BRM) es un proceso relativamente reciente en México, pero en los países desarrollados ha obtenido un uso muy amplio en los últimos 25 años. La construcción de nuevas plantas ha ido incrementándose progresivamente y diversificando sus áreas de utilización, tales como tratamiento de aguas residuales para su reutilización en servicios al público, recreación, recarga de acuíferos, en sistemas de enfriamiento y otros usos industriales. La tecnología BRM ha obtenido mayor competitividad para el tratamiento de efluentes que contengan algún componente de difícil remoción o lenta biodegradabilidad, ya que puede llegar a remover materia orgánica considerada persistente para las tecnologías convencionales (Burke, 2008; Jáuregui *et al.*, 2007). Una de las ventajas de estos sistemas es la integración de la degradación biológica de la materia orgánica con la filtración de membrana. Los principales factores que han favorecido la implementación de esta tecnología han sido la construcción de membranas poliméricas menos caras y más resistentes con requerimientos de presión más bajos y fluxes más altos convirtiendo los biorreactores con membrana en una mejor alternativa comparando con los sistemas convencionales de tratamiento (Adham *et al.*, 2001; Herrera *et al.*, 2006). Radjenovic *et al.* (2007) compararon la remoción de 31 fármacos presentes en aguas residuales en dos sistemas, uno de lodos activados y otro de BRM con membranas sumergidas de placa plana. Los componentes más abundantes fueron el GFZ, BZF, naproxeno y diclofenaco con cargas de 21-56 g·d⁻¹. El ACL se encontró en cantidades menores (0.4-3.43 g·d⁻¹).

Las remociones en el reactor de membranas para el GFZ, BZF y ACL fueron de 89.6, 95.8 y 71.8% respectivamente. La remoción de estos compuestos en lodos activados fue de 38.8, 48.4 y 27.7% respectivamente. Se puede observar que la remoción en el sistema de lodos activados fue menor.

Se ha reportado que altas remociones de los estrógenos son obtenidas cuando los procesos de tratamiento biológico trabajan con tiempos de retención celular (TRC) mayores de 10 d (Clara *et al.*, 2005; Poseidon, 2005; Joss *et al.*, 2004; Kreuzinger *et al.*, 2004). Por lo tanto, en los sistemas de tratamiento biológicos, es muy importante la determinación de un rango de valores de TRC con los cuales se pueden asegurar altas remociones de microcontaminantes. Se ha sugerido que se pueden obtener altas remociones de contaminantes emergentes incluyendo estrógenos utilizando una biomasa con alto poder nitrificante (Pholchan *et al.* 2008; Reif *et al.* 2008; Ren *et al.*, 2007; Shi *et al.*, 2004; Vader *et al.*, 2000). La degradación del EE2 ha sido reportada que puede ser llevada a cabo por la actividad de la enzima monooxigenasa amoniacal (Vader *et al.*, 2000), una enzima excretada por bacterias nitrificantes para la oxidación catalítica del N-NH^{+4} a nitritos y nitratos. Pholchan *et al.* (2008) sugiere que el rol y la abundancia de bacterias nitrificantes (especialmente la enzima monooxigenasa) en relación a la acumulación y formación de nitritos y nitratos en un reactor biológico deberán presentar una mayor remoción de los estrógenos en el agua residual. En un reciente estudio realizado por Reif *et al.* (2008) obtuvieron remociones de 99.9% del ibuprofeno, naproxeno y eritromicina utilizando un bio-reactor con membranas a nivel piloto. Los autores sugieren que las altas tasas de remoción de los compuestos pueden ser atribuidas a un alto tiempo de retención celular (72 d) y al inóculo utilizado, el cual fue una biomasa nitrificada.

El tiempo de residencia hidráulica (TRH) es otro parámetro de operación importante que influye sobre las eficiencias en los sistemas de tratamiento biológicos. Respecto a la remoción del E1, E2 y EE2, eficiencias de remoción del 98-99% fueron alcanzados con TRH de 13 h comparado con TRH de 2-5 h, en las cuales las remociones fueron menores al 90% (Layton *et al.*, 2000). Concentraciones bajas de estrógenos fueron obtenidas operando un proceso de lodos activados acoplados a un sistema de humedales con un TRH de 20 h y 7 días respectivamente. Plantas de tratamiento operando con TRH entre 2-8 h se obtuvieron remociones del E1, E2 y EE2 del 58-94% comparado con un 99% de remoción con plantas operadas con TRH de 12 h (Fujii *et al.*, 2002). Williams *et al.* (2003) encontraron que el E1 y E2 fueron removidos hasta un 60% en procesos de lodos activados operados con TRH entre 10 y 14 h. Con TRH de 2-3 h la remoción del E1 fue del 44% y para el E2 del 49%. Todavía son pocos los estudios realizados en México en el tema de la remoción de compuestos emergentes en las aguas residuales. Para prevenir la contaminación de las fuentes de agua potable e impulsar el reuso de aguas residuales tratadas, se necesita estudiar las capacidades de remoción de compuestos disruptores endocrinos, fármacos y otros compuestos emergentes en diferentes sistemas de tratamiento. En este artículo se presentan resultados del estudio de los mecanismos de remoción de las hormonas naturales Estrona (E1) y 17 β -estradiol (E2), y de la hormona sintética 17 α -etinilestradiol (EE2) en un sistema de biorreactores aerobios con membranas sumergidas. El objetivo fue determinar como influye el TRC, TRH, la concentración de la biomasa, la relación F/M y el proceso de nitrificación en la remoción del E1, E2 y EE2.

2. Metodología

La instalación experimental estuvo constituida por tres sistemas de tratamiento biológico usando biorreactores con membranas (BRM). Las membranas fueron de ultrafiltración, de fibra hueca, elaborados de polisulfona, con un área superficial de 0.042 m², tamaño de

poro de $0.04\ \mu$ y tamaño de corte molecular de 100 kDa. El sistema se ilustra en la Figura 2a. Las membranas (Figura 2b) fueron sumergidas dentro de los reactores. El esquema de uno de los sistemas se presenta en la Figura 2c. Cada sistema experimental contaba con dos bombas para la transferencia del agua y válvulas solenoides con relojes programables para llevar a cabo ciclos de succión y retrolavado de las membranas. Una bomba peristáltica tipo Masterflex de control variable se usó para la alimentación de los tres reactores aerobios en forma continua. La aireación de cada reactor se llevó a cabo con un flujo de aire de 5 L/min. Los flujos se controlaban por medio de rotámetros asegurando concentraciones mínimas de oxígeno disuelto en los reactores de 2 mg/L. La difusión del aire se llevó a cabo por medio de 5 difusores de piedra porosa lo cual permitió un mezclado completo de la biomasa. Los difusores estaban colocados por debajo del módulo de membranas para realizar un flujo cruzado entre las burbujas y la superficie de la membrana reduciendo el efecto de taponamiento de las membranas.

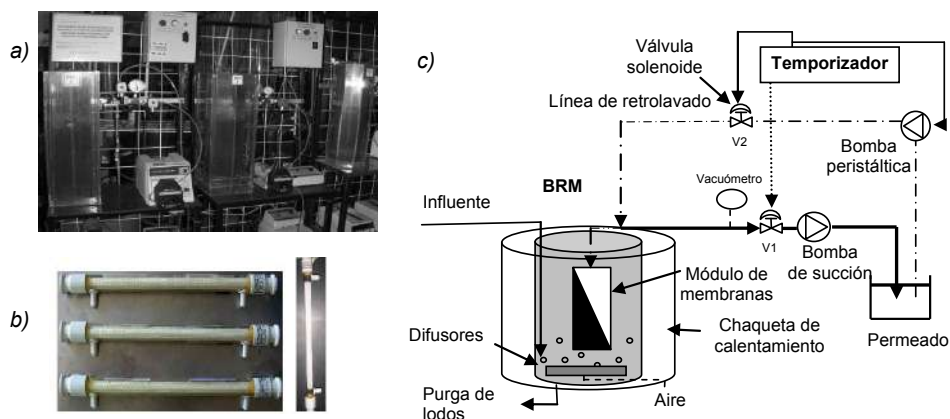


Figura 2 Sistema experimental (a); Membranas (b); Esquema del sistema BRM (c).

Los BRM trabajaron durante toda la experimentación en régimen continuo. Para observar y establecer un criterio sobre que parámetros y condiciones influyen sobre la remoción de los estrógenos fueron probados dos valores de TRH, tres concentraciones de SSV en el reactor BRM y TRC entre 35 y 95 días. Los TRH fueron de 12 h durante el primer período experimental y de 7 h durante el segundo, obtenidos con flux de 11 y $20\ \text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ respectivamente. En la Tabla 4 se muestran las condiciones de operación para cada período. Para el control del taponamiento de las membranas se implementó una estrategia de succión/retrolavado previamente establecida: 7 min succión y 30 s retrolavado. Las membranas fueron operadas con presiones sub-críticas, de 4 y 12 kPa durante el primero y el segundo período experimental respectivamente. Los BRM fueron alimentados con un agua residual sintética utilizando como fuente de carbono metanol y como macronutrientes nitrógeno y fósforo en la relación 100:5:1 (DQO:N:P). La composición del agua residual sintética se muestra en la Tabla 5. El pH del influente fluctuaba en el intervalo de 6.7-7.3. La temperatura durante la experimentación fue de $25 \pm 3\ ^\circ\text{C}$.

Tabla 4 Condiciones de operación de los bioreactores con membranas

| Parámetro/periodo experimental | BRM 1 | | BRM 2 | | BRM 3 | |
|--------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | Primer periodo | Segundo periodo | Primer periodo | Segundo periodo | Primer periodo | Segundo periodo |
| TRH (h) | 12 | 7 | 12 | 7 | 12 | 7 |
| TRC (d) | 35, 75 | 35 | 45, 60 | 60 | 95 | 95 |
| SSVBRM (mg/L) | 4,250 | 5,500 | 5,100 | 5,500 | 6,500 | 5,500 |

Tabla 5 Composición del agua residual sintética

| Compuesto | Concentración |
|--|---------------|
| E1 | 120 ng/L |
| E2 | 150 ng/L |
| EE2 | 100 ng/L |
| CH ₃ OH | 600 mg/L |
| NH ₄ Cl | 90 mg/L |
| K ₂ HPO ₄ | 9 mg/L |
| KH ₂ PO ₄ | 8.4 mg/L |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 17.4 mg/L |
| (NH ₄) ₆ Mo ₇ .4H ₂ O | 0.01 mg/L |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 4.4 mg/L |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | 12.2 mg/L |
| ZnSO ₄ .7H ₂ O | 0.132 mg/L |
| MnSO ₄ .H ₂ O | 0.04 mg/L |
| CoCl ₂ .6H ₂ O | 0.03 mg/L |
| EDTA | 0.023 mg/L |

El seguimiento del proceso en los reactores se realizó mediante la determinación de los E1, E2 y EE2 en el influente, en el efluente de los tres reactores, y en la biomasa, así como con los parámetros DQO, N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃ y SSV. Se medía el oxígeno disuelto y la temperatura en los reactores. Para la detección de los esteroides estrogénicos se utilizó un cromatógrafo de gases Varian GC CP-3800 acoplado a un espectrómetro de masas-masas con analizador de trampa de iones Varian Saturn 2200. Las muestras de agua se recolectaban en botellas de vidrio oscuro con un volumen de 1 L. Las muestras líquidas se filtraban a través de filtros de fibra de vidrio con poros de 1 µm y después se sometían a extracción en fase sólida con cartuchos C₁₈ 500 (Varian, USA). Los analitos fueron eluidos con 5 ml de metanol. El extracto de metanol se evaporaba completamente usando una corriente suave de nitrógeno gas. Finalmente los analitos se derivatizaban. Las muestras de biomasa de los reactores se recolectaban y secaban hasta obtener 1 g de masa seca y después se enfriaban a una temperatura de 4°C. Estas muestras se sometían a 4 extracciones secuenciales, dos con metanol, y dos con acetona. Para cada extracción, la muestra se ultrasonificaba y centrifugaba por unos 5 min a 3,000 rpm. Los sobrenadantes se separaban y las cuatro fracciones se juntaban y pasaban por filtros de teflón (Pall, Germany) de 25 mm x 0.45 µm. Las muestras se complementaban con 10 ml agua desionizada con un pH de 3. La extracción se realizaba en SPE C18 cartridges complementando 5 ml de metanol. Después las muestras se filtraban a través de un cartucho Florisil 500 mg y se complementaban con 10 mL de hexano/acetona. El extracto de hexano/acetona se evaporaba completamente usando una corriente de nitrógeno gas y después se derivatizaba.

Los compuestos fueron derivatizados con 50 μ L MSTFA/TMSI/DTE a 80°C durante 15 min y después se analizaban mediante GC-MS/MS. El instrumento analítico fue Varian GC CP-3800, con una columna capilar sílica 30 m VF5-MS (30m \times 0.25 mm, 0.25 μ m grosor), y conectado a un espectrómetro de masas/masas con trampa de iones Varian Saturn 2200. Se inyectaba 1 μ L de muestra, aplicando una temperatura en la entrada de 250°C. El gas usado fue helio con un flujo de 1.0 mL/min. Para el análisis de los tres estrógenos, el programa del horno fue: 160°C durante 1 min, 25°C/min hasta 260°C, 2°C/min hasta 270°C, 280°C durante 8 min. El detector se usó sobre todo en el modo SIM (selected ion mode). La temperatura de la fuente de impacto de electrones fue de 230°C con una energía de electrones de 70 eV, amplitud de excitación de 0.2 volts, corriente de emisión de 100 microamperes y una ventana para MS/MS de 3 m/z.

Los análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) se realizaron de acuerdo con las técnicas publicadas en *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 1998. El nitrógeno amoniacal se determinó por el método Nessler, los nitritos con el método de sulfato ferroso y nitratos mediante reducción con cadmio, todos ellos utilizando un espectrofotómetro HACH DR/2400.

3. Resultados

En la Figura 3 se ilustra el efecto del TRC sobre la remoción de E1, E2 y EE2. Las remociones promedio obtenidos durante la primera fase del estudio con TRH de 12 h se presentan en Figura 3a y los obtenidos aplicando TRH de 7 h se muestran en la Figura 3b. Se observa que para el TRH de 12 h las mayores remociones de E1, E2 y EE2 fueron con un TRC de 60 d con remociones de los tres compuestos mayores de 99.9%. Las remociones de los tres estrógenos fueron mayores de 98% con TRC entre 45 y 75 d. El aumento del TRC de 75 a 95 d y la disminución del TRC de 45 a 35 d provocó disminución de la remoción de los E1 y EE2 hasta un 96%. En el caso de E2 el aumento del TRC a 95 d no redujo sustancialmente su remoción, pero la disminución del TRC a 35 d sí afectó su remoción. En la Figura 3b se presentan las remociones de los estrógenos obtenidas cuando los reactores fueron operados con TRH de 7 h y con TRC de 35, 60 y 95 d. Al igual que en el caso anterior (TRH de 12 h) los mejores resultados en las remociones de los compuestos fueron con un TRC de 60 d. Sin embargo, las remociones de E1 y EE2 obtenidas con el TRH de 7 h fueron en un 3% menores comparadas con las determinadas con TRH de 12 h, lo cual indicó que la disminución del TRH de 12 a 7 h afectó a las remociones de los estrógenos excepto a la del E2 cuya remoción se conservó igual. En los casos de TRH de 7 h con TRC de 35 y 95 d, las remociones de los compuestos fueron entre 94 y 98%, menores comparados con las obtenidas aplicando un TRH de 12 h.

En la Figura 4 se muestra el efecto de los TRH y TRC en la remoción de E1, E2 y EE2. Se observa claramente que tanto el TRH como el TRC influyen sobre la remoción de los estrógenos. Para un TRC de 35 d y con un TRH de 7 h la remoción de los estrógenos fueron entre un 94 y 97%, mientras que para un TRH de 12 h las remociones fueron un 97 y 98%. Con un TRC y TRH de 95 d y 7 h respectivamente las remociones de los compuestos se encontraron entre un 93 y 98%. Para un TRH de 12 h las remociones fueron entre un 95 y 98%. Los resultados indicaron que el mejor desempeño de los BRM en la remoción de los estrógenos fueron cuando operaron con un TRC 60 d y con un TRH de 12 h. Las eficiencias de eliminación para estas condiciones de operación fueron del 99.9% con concentraciones en el efluente menores de 1 ng.L⁻¹. Este hecho puede estar relacionado con los siguientes factores:

- Posible presencia de microorganismos nitrificantes capaces de remover estrógenos, esto debido a que se observó una alta actividad de nitrificación en el sistema;

- Bajo las condiciones de operación, los microorganismos dentro del reactor estuvieron sujetos a condiciones extremas de alimentación previniendo el proceso anabólico y permitiendo solo condiciones metabólicas, forzando de esta manera a los microorganismos a metabolizar también compuestos con baja biodegradabilidad;
- Adsorción de los compuestos en la biomasa;
- Retención debida a las membranas. Este es un factor importante en la remoción de E1, E2 y EE2, ya que los espacios libres o sitios activos en los poros internos de las membranas y sobre la superficie de estas, generan una adsorción de los compuestos sobre las membranas. Asimismo, la acumulación de material colmatante sobre la superficie de las membranas disminuye el tamaño del poro de las membranas permitiendo que las membranas funjan como barreras físicas para los estrógenos.

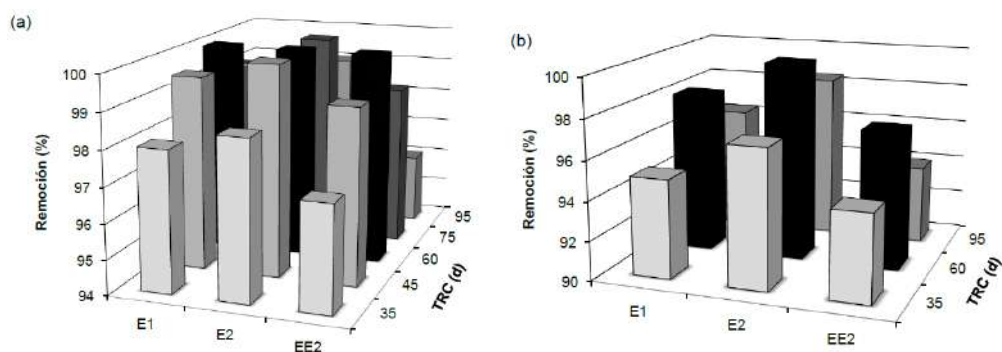


Figura 3 Remoción de estrógenos con diferentes TRC y TRH. a) TRH = 12 h, b) TRH = 7 h

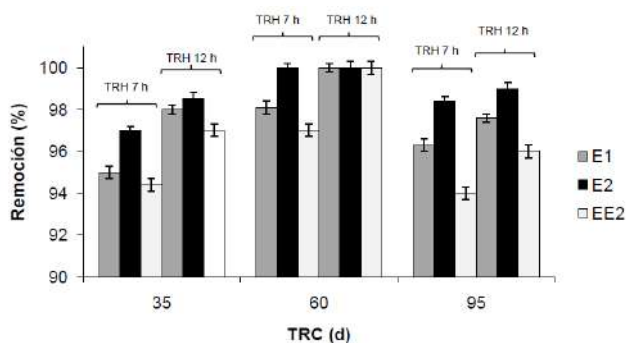


Figura 4 Relación entre diferentes TRC y TRH sobre la remoción de E1, E2 y EE2.

En la Figura 5 se correlacionan las remociones de estrógenos obtenidos con TRH de 7 y 12 h y se observa que la remoción del E1 y EE2 se ve afectado por la variación del TRH mientras que para el E2 el TRH no influye drásticamente en su eliminación siendo este compuesto el más fácil de remover comparado con el E1 y EE2. El espacio entre la línea y el guión indica una diferencia 2% respecto al 100%. Se mostró que con un TRH de 12 h los estrógenos fueron detectados por debajo de límite de detección. Por lo tanto, valores altos de TRH (mayores o igual a 12 h) se necesitan para obtener altas remociones de E1, E2 y EE2. En la Figura 6 se ilustra el efecto de la concentración de los SSV en el reactor sobre la remoción de los estrógenos. Se observa que en el intervalo de SSV estudiado no hubo un efecto significativo de este parámetro sobre la remoción del E1, E2 y EE2, ya que para las diferentes concentraciones de biomasa se obtuvieron remociones del $97.5 \pm 0.2\%$ para el E1, $98.4 \pm 0.3\%$ para el E2 y de $97.6 \pm 0.3\%$ para el EE2.

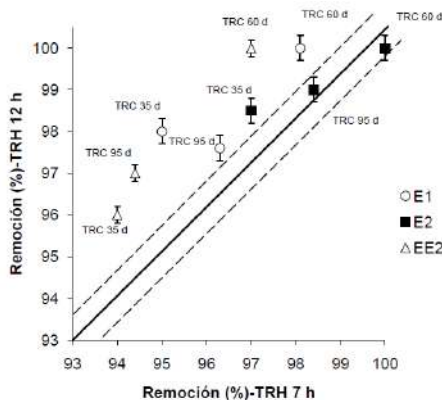


Figura 5 Remoción de E1, E2 y EE2 con un TRH de 7 y 12 h

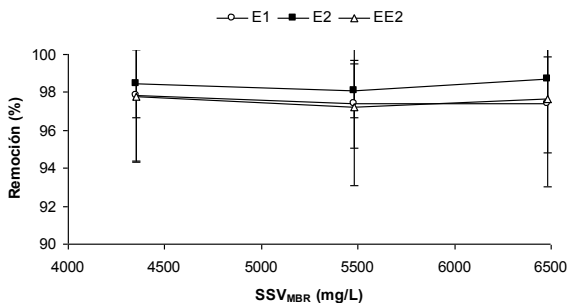


Figura 6 Influencia de los SSV sobre la remoción de E1, E2 y EE2

De acuerdo a Kreuzinger *et al.* (2004) aplicando relaciones de $F/M \leq 0.5 \text{ kg DBO}_5.\text{kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ con cortos tiempos de retención celular ($<10 \text{ d}$) no es conveniente para remover microcontaminantes. En este estudio se trabajó con TRC mayores de 35 d. Los reactores fueron operados con relaciones F/M entre 0.14 y $0.74 \text{ kg DQO}.\text{kg SSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Como se

observa el Figura 7, las máximas remociones de los estrógenos alcanzadas en este estudio fueron para F/M menores de 0.3 kg DQO.kg SSV⁻¹.d⁻¹ con concentraciones en los efluentes entre 0 y 1.3 ng/L. Sin embargo, se observa que para F/M mayores de 0.56 kg DQO.kg SSV⁻¹.d⁻¹ las remociones de los estrógenos tienden nuevamente a incrementarse. Valores de F/M entre 0.33 y 0.54 kg DQO.kg SSV⁻¹.d⁻¹ las concentraciones de los estrógenos se encontraron en el orden de 0.5 a 5 ng/L con remociones globales del 95%. Con estas condiciones probadas, se sugiere que no existe una correlación entre la F/M y la remoción de los estrógenos.

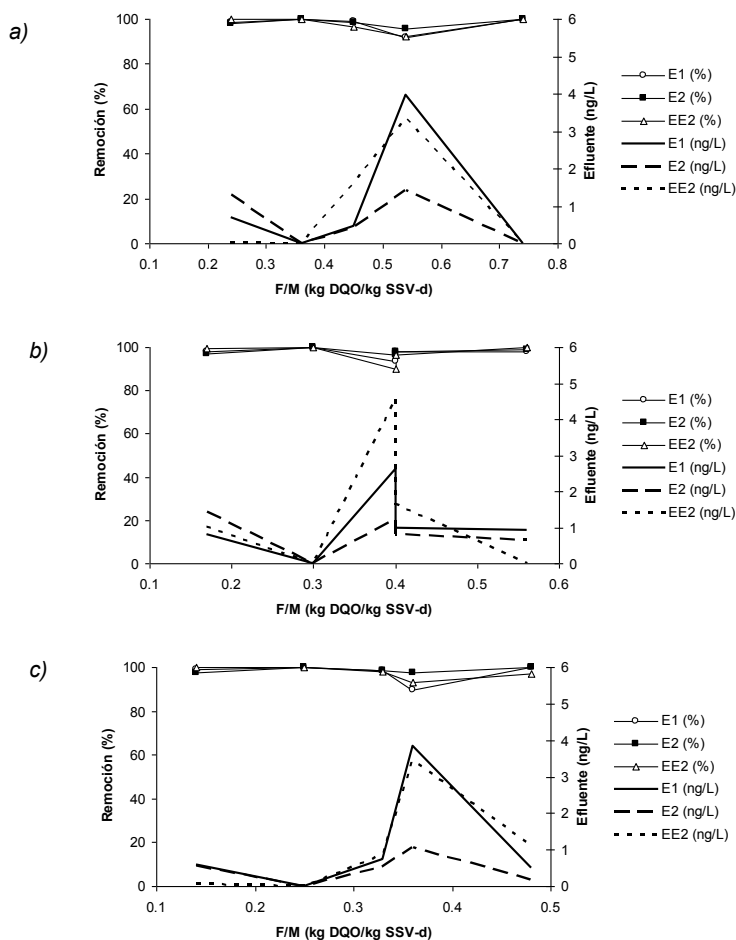
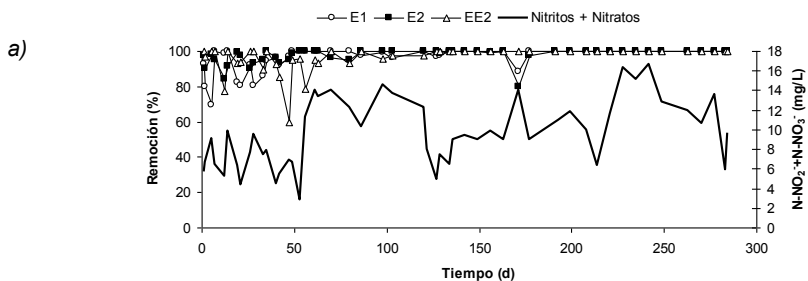


Figura 7 Remoción de estrógenos con diferentes relaciones de F/M: a) BRM 1, b) BRM 2, c) BRM 3.

En la Figura 8, se muestra el comportamiento de las remociones del E1, E2 y EE2, con relación a la formación de nitratos y nitritos expresados como suma de $\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$. La concentración promedio del N-NH_4^+ en los influentes de los reactores fue de 17.1 mg/L.

Se observa que durante los primeros 60 días de operación de los tres reactores con TRH de 7 h, las remociones de los estrógenos oscilaron entre 89 y 97%, con concentraciones en los efluentes hasta 20 ng/L, lo cual es semejante a las remociones comúnmente determinadas en procesos biológicos convencionales. Durante este periodo la biomasa en los reactores, que provenía de un sistema de lodos activados, se estaba aclimatando al sustrato y a las nuevas condiciones de operación. A pesar de que se mantuvo un TRC de 20 d, por el lento crecimiento de las bacterias nitrificantes, la producción de nitratos y nitritos fue baja. Se observó que durante los primeros 61 días de operación la tasa promedio de nitrificación específica fue de 5.3, 4.6 y 4.2 mg N ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$).g SSV⁻¹.d⁻¹ para el BRM 1, 2 y 3 respectivamente (Tabla 6), operando con TRH de 7 h y TRC de 20 d, lo cual indicó una actividad de nitrificación baja, siendo las remociones de los estrógenos también bajas.

Como se puede apreciar en la Figura 8, a partir del día 62 las concentraciones de $\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$ en los efluentes de los reactores se incrementaron, indicando el comienzo de la etapa de nitrificación. Las concentraciones de N-NH_4^+ en los efluentes de los sistemas permanecieron por debajo de 1 mg/L. Este hecho fue ligado a un aumento en las de los estrógenos. Este comportamiento fue producto de un incremento en el TRC a valores mayores de 35 d, dando lugar a una nitrificación mayor, lo cual debe estar relacionado con el aumento de la cantidad de bacterias nitrificantes en el consorcio microbiano. Durante este periodo, la actividad de nitrificación aumentó obteniéndose tasas mayores a 8.3 mg N ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$).g SSV⁻¹.d⁻¹ (Tabla 6), mostrándose simultáneamente un aumento en la remoción de los estrógenos de hasta el 100% (Figura 9). Las tasas de nitrificación disminuyeron a medida que los TRH se aumentaban durante la etapa de nitrificación. Cuando se disminuyó el TRH de 12 a 7 h en la etapa de nitrificación, las remociones de los compuestos disminuyeron ligeramente por debajo del 98%. Comparando estos resultados con la etapa inicial, se demuestra la influencia de una biomasa nitrificada y una biomasa no nitrificada en relación a las remociones de los estrógenos operando con las mismas condiciones de operación. Por lo tanto, el proceso de nitrificación influyó en la remoción del E1, E2 y EE2, lo que indicó que para obtener una mayor remoción de estrógenos en el proceso biológico es necesario tener una buena nitrificación en los reactores.



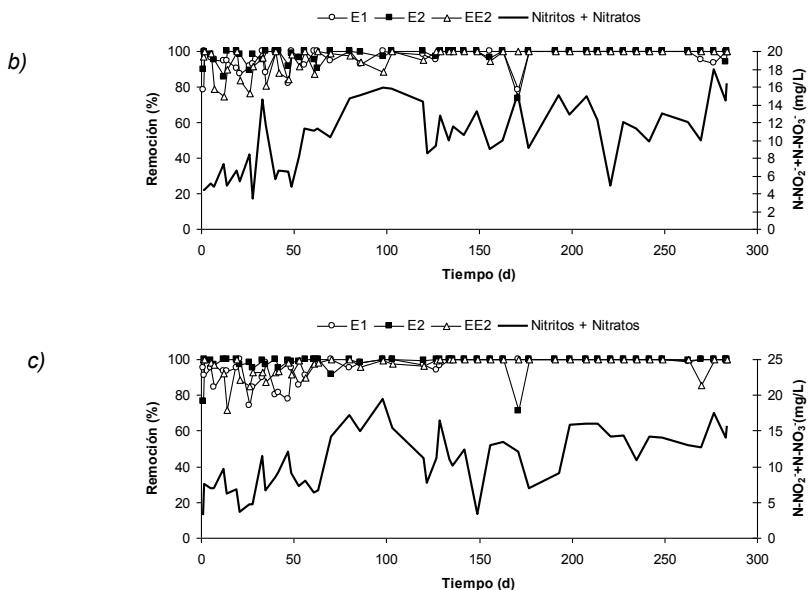


Figura 8 Evolución del proceso de nitrificación en la remoción de los estrógenos: a) BRM 1; b) BRM 2; c) BRM 3.

En la Tabla 6, se muestran las tasas de remoción de E1, E2 y EE2 obtenidas y las tasas de nitrificación específicas determinadas para cada reactor en el período inicial con baja actividad de nitrificación y en el período de alta actividad. Se observa de manera general que las tasas de remoción de los compuestos aumentan con el incremento en la tasas de nitrificación. En la etapa de baja nitrificación se obtuvieron tasas de remoción de los compuestos estrógenos entre 5.3 y 6.1 $\text{ng.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Las tasas de remoción de los estrógenos en la fase con nitrificación fueron superiores a 6.9 $\text{ng.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, con concentraciones de $\text{E1} \leq 1 \text{ ng/L}$, $\text{E2} \leq 1.4$ y para el $\text{EE2} \leq 1.6$ en los efluentes de los reactores. La estructura química de los estrógenos presenta un grupo fenólico en el anillo A, lo cual puede ser el primer sitio en donde los microorganismos pueden atacar a la molécula y comenzar con los procesos de biotransformación de los estrógenos.

Tabla 6 Efecto de la nitrificación en la remoción del E1, E2 y EE2

| BRM | Compuesto | Baja actividad de nitrificación (TRH = 7 h) | | | Alta actividad de nitrificación (TRH = 7-12 h) | | |
|-----|-----------|---|----------------------------|---|--|----------------------------|--|
| | | Tasa de remoción ($\text{ng.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) | Efluente (ng/L) | Tasa de nitrificación específica ($\text{mg N}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3) \cdot \text{g SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | Tasas de remoción ($\text{ng.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) | Efluente (ng/L) | Tasas de nitrificación específica ($\text{mg N}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3) \cdot \text{g SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) |
| 1 | E1 | 5.6 | 4.0 \pm 5.5 | 5.3 | 7.1-24.5 | 0-0.5 | 5.0-9.6 |
| | E2 | 6.0 | 1.4 \pm 1.2 | | 6.9-19.5 | 0-1.3 | |
| | EE2 | 5.3 | 3.2 \pm 4.0 | | 7-19.1 | 0-1.6 | |
| 2 | E1 | 5.8 | 2.6 \pm 2.8 | 4.6 | 7.1-24.5 | 0-1 | 4.4-9.8 |
| | E2 | 6.1 | 1.2 \pm 1.4 | | 6.9-19.5 | 0-1.4 | |

| | | | | | | | |
|---|-----|-----|----------|-----|----------|-------|---------|
| | EE2 | 5.1 | 4.6 ±4.4 | | 7-19.1 | 0-1.6 | |
| | E1 | 5.5 | 3.8 ±2.6 | | 7.1-24.5 | 0-0.7 | |
| 3 | E2 | 6.1 | 1.1 ±2.7 | 4.2 | 6.9-19.5 | 0-0.7 | 3.5-8.2 |
| | EE2 | 5.3 | 3.5 ±3.2 | | 7-19.1 | 0-1.1 | |

4. Conclusiones

Los biorreactores con membranas sumergidas pueden remover eficazmente compuestos disruptores endocrinos. La correcta selección de los principales parámetros de operación es crucial para obtener las remociones requeridas. Las principales variables del proceso que influyen sobre la remoción de los estrógenos son: TRH y TRC, así como el proceso de nitrificación. TRH y TRC relativamente altos, combinados con un proceso de nitrificación representan la mejor opción para obtener altas remociones de estrógenos. La concentración de la biomasa en el intervalo 4.5-6.5 g SSV.L⁻¹ y los valores de las cargas orgánicas en el intervalo 0.14-0.74 kg DQO.kg SSV⁻¹.d⁻¹ no influyen sobre la remoción de los estrógenos. Con TRH de 12 h y con TRC de 60 d se pueden obtener remociones del estrona (E1), 17-β-estradiol (E2) y 17-α-etinilestradiol (EE2) mayores de 99.9%. El compuesto más fácil de remover fue el 17-β-estradiol (E2), seguido de la estrona (E1) y del 17-α-etinilestradiol (EE2). Los altos TRC con los que fueron operados los biorreactores generaron una actividad alta de nitrificación de la biomasa sugiriendo la presencia de microorganismos autótrofos (bacterias nitrificantes), las cuales incrementaron las remociones de los tres estrógenos. En los BRM a nivel laboratorio, para una biomasa con baja actividad nitrificante, las tasas de formación de nitratos se encontraron entre 1.7 y 2.4 mg N-NO₃⁻.g SSV⁻¹.d⁻¹, obteniéndose bajas tasas específicas de remoción de los estrógenos menores a 30 ng.g SSV⁻¹.d⁻¹ correspondiente a remociones entre el 88 y 97%. Con una biomasa con alta actividad nitrificante, la remoción de los compuestos fueron determinadas hasta el 100% aumentándose las tasas hasta 88 ng.g SSV⁻¹.d⁻¹. En el BRM piloto en el periodo con baja actividad de nitrificación las tasas de formación de nitratos fueron de 7 mg N-NO₃⁻.g SSV⁻¹.d⁻¹ obteniéndose remociones de los tres estrógenos menores al 89%. Con tasas mayores a 13.5 mg N-NO₃⁻.g SSV⁻¹.d⁻¹ la remoción de los estrógenos fueron incrementados por arriba del 89%. Los resultados observados en todos los reactores experimentales demostraron que el proceso de nitrificación influye sobre la eliminación de E1, E2 y EE2.

5. Bibliografía

- Adham S., Gagliardo P., Boulos L., Oppenheimer J. y Trussell R. (2001) Feasibility of the membrane bioreactor process for water reclamation. *Water Science and Technology*, 43, 203-211.
- Aerni H.R., Kobler B., Rutishauser B.V., Wettstein F.E., Fischer R., Giger W., Hungerbuhler A., Marazuela M.D., Peter A., Schonenberger R., Vogeli A.C., Suter M.J. y Eggen R.I.L. (2004). Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents. *Anal. Bioanal. Chemistry*, 378, 688-696.
- Andreozzi R., Marotta R. y Nicklas P. (2003). Pharmaceutical in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319-1330.
- Bachmann C.L., Winther N.M. y Helweg C. (2002). Feminisation of fish- The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plant and nature. *Chemico-biological interactions*, 729.
- Barceló D. y López A. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Fundación Nueva Cultura del Agua. Panel científico-

técnico de seguimiento de la política de aguas. Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente. 28p.

Barceló, D. y Petrovick, M. (2006). The handbook of environmental chemistry. Emerging contaminant from industrial and municipal waste: occurrence, Analysis and effects. España, Ed. Springer.Vol.5. 288p.

Baronti C., Curini R., D'Ascenzo G., Di Corcia A., Gentili A. y Samperi R. (2000). Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environmental Science and Technology*, 34, 5059-5066.

Becker A., Gerstmann S. y Hartmunt F. (2008). Perfluorotanoic acid and perfluoroactane sulfonate in the sediment of the Roter Main River; Bayreuth Germany. *Environmental Pollution*, 156, 818-820.

Bellido D. (2006). Metabolismos de fármacos y sus implicaciones clínicas. Manual de Nutrición y metabolismo. Cap 10. 1 ed. Sep. 625p.

Bernhard M., Müller J. y Knepper T. (2006). Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of optimized lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research*, 40, 3419–3428.

Bringolf B.B. y Summerfelt R.C. (2003). Reduction of estrogenic activity of municipal wastewater by aerated lagoon treatment facilities. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22, 7-83.

Burke M. (2008). Something in the water, Drugs have been finding their way into our water supplies for as long as they have been in use, so should we worry? *Chemistry World*, 48-52

Busch K., Hegemann W., Spengler P. y Metzger J.W. (2002). Influence of different process techniques in sewage plants to eliminate selected endocrine disruptors. *IWA World Water Congress: Melbourne, 2002*; e21435.

Clara M., Strenn B., Ausserleitner M. y Kreuzinger N. (2004). Comparison of the behavior of selected micropollutants in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, 50 (5), 29-36.

Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N. y Kroiss H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39, 4797-4807.

Colborn T. y Clemet C. (1992). Chemically-induced alterations in sexual and functional development. The wildlife/human connection, New Jersey: Princeton scientific publishing.

Daughton, C. (2001). Emerging pollutants and communicating the science of environmental chemistry and mass spectrometry: pharmaceuticals in the environment. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 12, 1067-1076.

Davidson H., Armani A., McKenney J. y Jacobson T. (2007). Safety considerations with fibrate therapy. *The American Journal of Cardiology*, Vol. 99, Issue 6A.

Easton H.J., Dongell R.A. y Oberdörster E. (2004). Steroid Hormone Levels and Biological Removal Strategies. In: Removal of Hormones through a Conventional Wastewater Treatment System, Report for 2004TX147B.

EMA, (2006). European Agency for the Evaluation of Medicinal Products. Guideline on the Environmental Risk assessment of medicinal products for human Use. EMA/CHSWP/4447/00. London, 12 pp.

EPA. (2008). Environmental Protection Emergency Response. United States Solid Waste and EPA 505-F-07-003 Agency (5106P) 1.

Flores J., Media V. y Armijo J(2008). Metabolismo de los fármacos. Farmacología humana. 6 Ed. Masson Barcelona. 1540 p.

Fujii K., Kikuchi S., Satomi M., Ushio-Sata N. y Morita N. (2002). Degradation of 17-estradiol by a gram-negative bacterium isolated from activated sludge in a sewage treatment plant in Tokyo, Japan. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, 2057-2060.

Gagnon C., Lajeunesse A., Cejka P., Gagné F. y Hausler R. (2008). Degradation of selected acid and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes. *Ozone: Science and Engineering*, 30, 387-392.

Gibson R., Becerril-Bravo E., Silva-Castro V. y Jiménez-Cisneros B. (2007). Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and determination by gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1169, 31-39.

Ginebreda A., Muñoz I., López De Alda M., Brix R., López-Doval J. y Barceló D. . (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International*, 36 (2), 153-162

Giwerzman A., Carlson E., Keiding N. y Skakkebaek N. E. (1993). Evidence for Increasing Incidence of Abnormalities of the Human Testis: A Review. *Environmental Health Perspectives Supplements*, 101(2), 65-71.

Gross M., Petrovic M. y Barceló D. (2006). Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography- tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, 70 (4), 678-690.

Harries J.E., Sheahan D., Jobling S., Matthiessen P., Neall P., Sumpter J.P., Tylor T. y Zaman N. (1997). Estrogenic activity in five United Kingdom rivers detected by measurement of vitellogenesis in caged male trout. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 534-542.

Jáuregui, H., Zarragoitia Z., Quesada I., Wilhelm A., Delmas H. y Albas C. (2007). Biorreactores de membrana y ultrasonido: Tecnologías emergentes para el tratamiento de residuales hospitalarios. VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería Habana.

Joss A., Andersen H., Ternes T., Rihle P. y Siegrist H. . (2004). Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. *Environmental Science and Technology*, 38, 3047-3055

Kasprzy H., Dinsdale A. y Guwy J. (2008). Multiresidue method for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical and Bionalytical Chemistry*, 391, 1293-1308.

Körner W., Bolz U., Sussmuth W., Hiller G., Schuller W., Hanf V. y Hagenmaier H. (2000). Input/output balance of estrogenic active compounds in major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere*, 40, 1131-1142.

Kosjek T., Heat E. y Kompare B. (2007). Removal of pharmaceutical residues in a pilot plant wastewater treatment plant. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1379-1387.

Kosma C., Lambropoulou D. y Albanis T. (2010). Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 804-817.

Kreuzinger N., Clara M., Strenn B. y Kroiss H. (2004). Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. *Water Science and Technology*, 50 (5), 149–156

Layton A.C., Gregory B.W., Seward J.R., Schultz T.W. y Sayler G.S. . (2000). Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee U.S.A. *Environ. Sci, Technol.*, 34, 3925–3931

Lishman L., Smyth S.A., Sarafin K., Kleywegt S., Toito J., Peart T., Lee B., Servos M., Beland M., y Seto P. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*, 367, 544–558.

Lintelmann J., Katayama A., Kurihara N., Shore L. y Wenzel A. . (2003). Endocrine disruptors in the environment (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, 75 (5), 631–681

Mattson, B. (2007). A voluntary environmental classification system for pharmaceuticals substances. *Drug Information Journal*, 41, 2. Academic Research Library. 187-191.

MD (2009). Consult. Drug Information. Clofibrate [web en línea]. <http://home.mdconsult.com/das/drug/view/39126689-2/1/842/top?sid=284027359>.

Mendes J. J. A. . (2002). The Endocrine Disrupters: A Major Medical Challenge. *Food and Chemical Toxicology*, 40 (6), 781-788

Nakada, N.; Komori, K., Suzuki Y., Konishi, C., Houwa, I., Tanaka, H. (2007). Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan. *Water Science and Technology*, 56, 133-140.

Palace V., Wautier K., Evans R., Blanchfield P., Mills K., Chalanchuk S., Godard D., McMaster M., Tetreault G. Peters L., Vandenbyllaardt L. y Kidd A. (2006). Biochemical and histopathological effects in pearl dace (*margariscus margarita*) chronically exposed to a synthetic estrogen in a whole lake experiment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 1114-1125.

Paxeus, N. (2004). Removal of selected non steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to aquatic environment. *Waster Science and Technology*, 50, 253-260.

Pedersen J., Soliman M. y Suffet M. . (2005). Human pharmaceuticals, hormones, and personal care products ingredients in runoff from agricultural fields irrigated with treated wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1625-1632

Pedrouzo M., Reverté S., Borrull F. y Marcé, R. (2007). Pharmaceutical determination in surface and wastewater using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 30, 287-303.

Pentreath R. J. (1997). The identification and assessment of oestrogenic substances in sewage treatment works effluents. Environment Agency, London, United Kingdom. R. J: 39.

Pholchan P., Jones M., Donnelly T. y Sallis P.J. (2008). Fate of estrogens during the biological treatment of synthetic wastewater in a nitrite-accumulating Sequencing Batch Reactor. *Environmental Science and Technology*, 42 (16), 6141–6147.

Poseidon, (2004). detailed report related to the overall duration. Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage, and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. 61p.

Pressman, G., Georgious, G. y Spiegel, G. (2004). Hollow fiber membrane bioreactor for cometabolic degradation of chlorinated solvents-experimental results and model development. IWA Specialized conference on Water Environmental Membrane Technology. Jun 7-10, Seul, Korea.

Purdum C.E., Hardiman P.A., Bye V.J., ENo N.C., Tyler C.R. y Sumpter J.P. (1994). Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology*, 8, 275-285.

Quintana B. y Reemtsma, T. (2004). Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion –pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 18, 765-774.

Quintana B., Rodill R. y Reemtsma T. . (2004). Suitability of hollow fiber liquid-phase micro-extraction for the determination of acidic pharmaceuticals in wastewater by liquid

chromatography-electrospray tandem mass spectrometry without matrix effects. *Journal of Chromatography A*, 1061, 19-26

Radjenovic J., Petrovic M. y Barceló D. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1365-1377.

Radjenovic J., Petrovic M., Barceló, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, 43, 831-841.

Reif R., Suárez S., Omil F. y Lema J.M. (2008). Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination*, 221, 511-517.

Ren Y. X., Kazunori N., Munehiro N. y Chiba N. (2007). Effects of bacterial activity on estrogen removal in nitrifying activated sludge. *Water Res.*, 41, 3089-3096.

Robinson I., Junqua G., Van Coillie R. y Thomas, O. (2007). Trends in the detection of pharmaceuticals products and their impact and mitigation in water and wastewater in North America. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1143-1151.

Rosal R., Rodea I., Boltes K., Fernandez P., Leganés F., Gonzalo S. y Petre A. (2009). Ecotoxicity assessment of lipid regulators in water and biologically treated wastewater using three aquatic organisms. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI 10.1007/s 11356-009-01377-1 marzo.10 p.

Routledge E. J., Waldock M. y Sumpter J. P. (1999). Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environ. Sci. Technol*, 33, 371.

Sacks M. (2008). After the fenofibrate intervention and event lowering in Diabetes (FIELD) Study: Implications for fenofibrate. *The American Journal of Cardiology*, Vol. 102 (12A). December. 34L-40L.

Sanderson H., Johnson D., Wilson C., Brain R. y Solomon R. (2003). Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceutical toxicity to fish, daphnias and algae by ECOSAR screening. *Toxicology Letters* 144, 383-395.

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

Scharf S., Gans O. y Sattelberger R. *Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen*. Umweltbundesamt wien, (2002). Report UBA-BE-201.

Schröder H. (2002). Mass spectrometric monitoring of the degradation and elimination efficiency for hardly eliminable and hardly biodegradable polar compounds by membrane bioreactors. *Water Science and Technology*, 46, 57-64.

Segarra D. (2006). Medicamentos en el río. [www. Webislam.com](http://www.Webislam.com). España enero 17.

Shane S. (2008). Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water Ozone. *Science and Engineering*, 30, 65-69.

Sheanan D. A., Brighty G.C., Danie M., Jobling S., Harries J.E., Hurst M.R., Kennedy J., Kirby S.J., Morris S., Routledge E.J., Sumpter J.P. y Waldock M.J. (2002). Reduction in the estrogenic activity of a treated sewage effluent discharge to an English river as a result of a decrease in the concentration of industrially derived surfactants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 515-519.

Shi J., Fujisawa S., Nakai S. y Hosomi M. (2004). Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*. *Water Research*, 38, 2323-2330.

Siemens J., Huscsek G., Siebe C. y Kaupenjohann M. (2008). Concentration and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system. México City-Mezquital valley. *Water Research*, 42, 2124-2134.

Smital T. . (2008). Acute and chronic effects of emerging contaminants. *Environmental Chemistry*, Vol. 5, Part S/1. 105–142

Snyder S. A., Snyder E., Villeneuve D., Kurunthachalam K., Villalobos A., Blankenship A. y Giesy J. (2000). Instrumental and Bioanalytical Measures of Endocrine Disruptors in Water. In ACS: 73-95..

Snyder S.A., Villeneuve D.L., Snyder E.M. y Giesy J.P. (2001). Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents. *Environ. Sci. Technol.*, 35 (18), 3620–3625.

Solé M., López de Alda M.J., Castillo M., Porte C., Ladegaard-Pedersen K. y Barceló D. (2000). Estrogenicity Determination in Sewage Treatment Plants and Surface Waters from the Catalanian Area (NE Spain). *Environ. Sci. Technol.* 34, 5076-5083.

Strenn, B., Clara, M., Gans, O. y Kreuzinger, N. (2004). Carbamezepine, Diclofenac, ibuprofen and bezafibrate investigations on the behavior of selected pharmaceuticals during wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 50, 268-276.

Stumpf M., Ternes T.A., Iliaber K. y Baumann W. (1996). Determination of natural and synthetic estrogens in sewage plants and river water. *Vom Wasser*, 87, 251-261.

Tauxe-Wuersch, A., De Alencastro, L., Grandjean, D., Tarradellas, J. (2005). Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research*, 39, 1761–1772.

Ternes T.A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H. y Joss A. (2004). A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Res.*, 38(19), 4075–4084.

Thorpe K. L., Cummings R. I., Hutchinson T. H., Scholze M., Brighty G., Sumpter J. P. y Tyler C. R. (2003). Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1142-1149

Toppiari J., Larsen J. C., Christiansen P., Giwerzman A., Grandjean P., Guillette Jr., L. J., Jégou B., Jensen T. K., Jouannet P., Keiding N., Leffers H., McLachlan J. A., Meyer O., Müller J., Rajpert-De Meyts E., Scheike T., Sharpe R., Sumpter J. y Skakkebaek N. E. (1996). Male Reproductive Health and Environmental Xenoestrogens. *Environmental Health Perspectives*, 104 (S4), 741-803.

US, Department of Health and Human Services, (1998). Food and Drugs Administration. Center for Drugs Evaluation and Research (CDER). Center for Biologics Evaluation and Research (CBER). Guidance for industry Environmental Assessment of Human Drug and Biological Applications. July CMC6, Revision 1.

Vader J.S., Ginkel C. Gvan., Stokman F.M., Sperling G.M., Jong Jde., Boer Wed., Graaf J.Sde., Most Mvander. y Stokman P.G.W. (2000). Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. *Chemosphere*, 41 (8): 1239-1243

Verenitch S., Lowe C. y Mazumbe A. (2006). Determination of acid drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography- ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1116, 193-203.

Vieno N.M., Tuhkanen T. y Kronberg L. (2005). Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environmental Science and Technology*, 39, 21, 8220-8226.

Weigel S., Kuhlmann J. y Hühnerfuss H. (2002). Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibrate acid, caffeine and DEET in the North Sea. *Science of the Total Environment*. 295, 131-141.

Williams R. J., Johnson A. C., Smith J. J. L. y Kanda R. (2003). Steroid Estrogens Profiles along River Stretches Arising from Sewage Treatment Works Discharges. *Environmental Science and Technology*, 37 (9), 1744-1750.

- Xia K., Bhandari A., Das K. y Pillar G. (2005). Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in biosolids. *Journal of Environmental Quality*, 34, 91-104.
- Yi Hua, W., Bennett, E., Maio, X., Metcalfe, C., Letcher, R. . (2006). Seasonality effects on pharmaceuticals and S-Triazine herbicides in wastewater effluent and surface water from the Canadian side of the upper Detroit River. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 25, 2356-2365
- Ying G.G., Kookana R.S. y Ru Y.J. (2002). Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environ. Int.*, 28, 545-551.
- Zwiener C. (2007). Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1159-1162.

Tratamiento de contaminantes emergentes por fotocátalisis heterogénea con TiO₂

S. L. Gelover Santiago¹

¹ Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA. Jiutepec. Mor. México.
sgelover@tlaloc.imta.mx

Resumen. Las tecnologías de oxidación avanzada se encuentran entre las opciones más convenientes y utilizadas para el tratamiento de contaminantes emergentes en agua debido al alto poder oxidante del radical hidroxilo, especie característica de estos procesos. La mayoría de los trabajos encontrados en la literatura ejemplifican la aplicación de ozono, Fenton, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea. Los solutos estudiados incluyen fármacos diversos, plaguicidas e inclusive almizcles. Este tipo de tratamiento aunque presenta ciertas desventajas, como alto costo, representa por ahora una de las mejores opciones disponibles para el tratamiento de este tipo de contaminantes.

Palabras clave: Fotocátalisis heterogénea, Dióxido de titanio, TiO₂, emergentes.

1. Introducción

Existe un creciente interés en la determinación y tratamiento de sustancias con potencial capacidad de disrupción endocrina. Diversas sustancias entre las que se enumeran fármacos, hormonas, algunos plaguicidas y almizcles, han sido encontradas en aguas superficiales, por lo que se han realizado múltiples estudios para evaluar diversas alternativas de tratamiento con el fin eliminar estos contaminantes del agua.

De acuerdo con Vystavna *et al.*, quienes presentaron datos sobre la contaminación en septiembre de 2010 en la Semana Mundial del Agua en Estocolmo, la calidad de las aguas superficiales en Ucrania no cumple con los estándares nacionales de calidad del agua y ésta se clasifica de contaminada a extremadamente contaminada, siendo una de las principales causas, la descarga no controlada de aguas residuales y lamentablemente este mismo escenario se repite en diversos países del mundo.

La problemática adicional con este tipo de contaminantes es que no son eliminados por los tratamientos convencionales, en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales alrededor del mundo. Por ejemplo, en Australia (Shareef, *et al.*, 2010) se han encontrado: hormonas esteroidales y sus metabolitos (17 β -estradiol, estriol y estrona), fármacos y sus metabolitos (-17- α etinilestradiol, ibuprofeno y carbamazepina), y en Canadá y Suiza, Ricking *et al.*, (2003) encontraron almizcles policíclicos de fragancias (galaxólido, HHCB, tonalido y AHTN). Otros productos de cuidado personal, como repelentes de insectos, N,N-Dimetil-m-toluamida (DEET) también han sido encontrados (SEPA, 2011).

Asimismo se han encontrado residuos y productos de degradación de detergentes domésticos e industriales (alquil Benzen-sulfonatos lineales (LAS), nonilfenol etoxilados (NPEOs) y sus subproductos (4t-octilfenol: OP y 4-nonilfenol: NP) e igualmente agentes antimicrobianos (triclosán, TCS) y plastificantes (bisfenol A: BPA). Aunque las concentraciones halladas pueden ser muy bajas, del orden de unos cuantos nanogramos por litro, se está en la búsqueda de alternativas de tratamiento para eliminar su presencia. Los procesos avanzados de oxidación, en sus diversas modalidades (ozono, Zwiener &

Frimmel, 2000; oxidación química y biológica, Arslan *et al.*, 2004, ozono y otras TAOs Ikehata *et al.*, 2007; fotocatalisis heterogénea Miranda-García *et al.*, 2011) han sido de las metodologías más utilizadas con este fin.

La demanda creciente de agua obliga a la búsqueda de alternativas. El reúso del agua residual para la recarga de acuíferos es una alternativa. Los tratamientos convencionales eliminan sólo parcialmente fármacos, hormonas y plaguicidas. Las tecnologías de oxidación avanzada representan una alternativa de tratamiento ya que la oxidación basada en el poder oxidante del radical hidroxilo prácticamente es no selectiva, por lo que puede tratarse agua con compuestos orgánicos cuya naturaleza puede ser muy variada y más aún agua en donde están presentes varios compuestos de naturaleza diferente.

2. Tecnologías Avanzadas de oxidación

Las tecnologías avanzadas de oxidación se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- ❖ No fotoquímicas.- aquí se tienen sistemas como ozono y Fenton
- ❖ Fotoquímicas.- estas comprenden el uso de alguna forma de radiación:

- Ozono/UV
- H₂O₂/UV
- Foto-Fenton
- Fotocatálisis heterogénea

Fotocatálisis heterogénea

Uno de los métodos que más se ha estudiado como alternativa para eliminar estos compuestos presentes en el agua es la fotocatalisis heterogénea, particularmente la fotocatalisis con TiO₂, aunque eventualmente otros semiconductores, como el óxido de zinc, han sido utilizados como fotocatalizadores.

El dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brokita. De ellas, la de mayor actividad fotocatalítica es la anatasa. En la mayoría de los trabajos informados en la literatura se ha utilizado el dióxido de titanio comercial Degusa P-25 que es una mezcla de anatasa: rutilo en proporción 80:20. Este producto tiene un área superficial de 50 m²/g y un tamaño de partícula promedio de 21 nm. Sin embargo, otros trabajos, como se menciona más adelante, han utilizado otras formas del TiO₂.

Como una más de las metodologías comprendida en el grupo de las tecnologías avanzadas de oxidación, la fotocatalisis heterogénea es un proceso en el que la principal especie oxidante es el radical hidroxilo, en este caso fotogenerado en el TiO₂, un semiconductor de banda ancha lo que implica que se requiere de luz ultravioleta para generar el par hueco electrón que posteriormente ha de generar al radical hidroxilo (ver Fig. 1).

El TiO₂ es el semiconductor más usado en fotocatalisis, es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable, abundante y económico. Posee una brecha de energía de 3.2 eV, excitable con luz UV de $\lambda < 387$ nm, por lo que se puede aprovechar la luz solar, aunque la porción útil oscila entre 3 y 5%.

Los huecos tienen un alto potencial de oxidación, suficiente para oxidar moléculas de agua o iones hidróxido adsorbidos a la superficie del semiconductor, que dan como resultado radicales hidroxilo. En caso de que sobre la superficie del semiconductor se encuentren moléculas orgánicas adsorbidas, éstas pueden ser oxidadas directamente por los huecos del semiconductor.

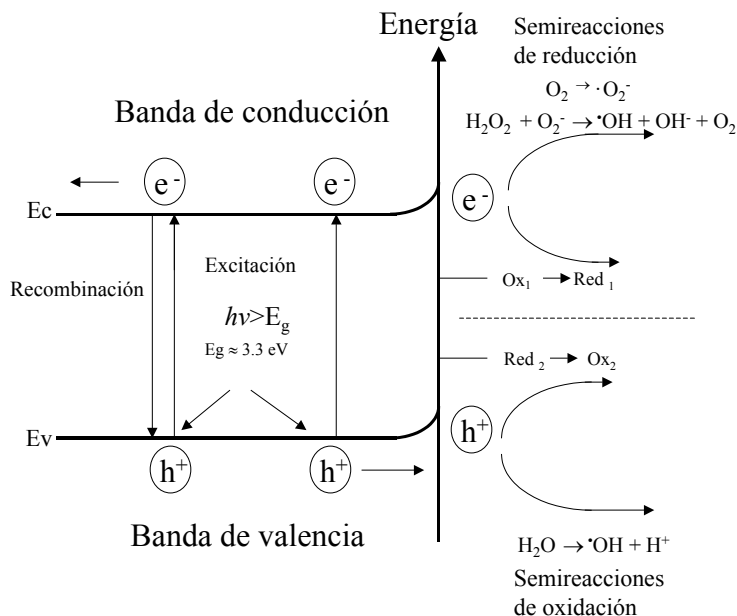
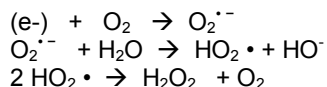


Figura 1 Diagrama que ilustra de manera simplificada al fenómeno de la fotocatalisis heterogénea.

Por otro lado, los electrones promovidos a la banda de conducción, pueden reducir moléculas de oxígeno creando radicales superóxido ($O_2^{\cdot -}$), que posteriormente forman H_2O_2 según lo siguiente:



El peróxido de hidrógeno también actúa como un receptor de electrones, generando radicales hidroxilo adicionales.

En general, el proceso fotocatalítico se puede dividir en cinco pasos:

- 1.- la transferencia de los reactantes de la fase líquida a la superficie del catalizador.
- 2.- adsorción de los reactantes
- 3.- reacción mientras están adsorbidos
- 4.- desorción de los productos
- 5.- remoción de los productos de la región de la interface.

Las formas comerciales del dióxido de titanio son polvos, por lo que el catalizador debe ser separado del medio una vez terminada la oxidación. Debido a la complejidad que representa la separación del catalizador de la matriz tratada, ya que es necesario filtrar o centrifugar, se han utilizado diversas estrategias para inmovilizarlo sobre un soporte adecuado.

Gelover *et al.*, (2001, 2004) informaron la preparación de películas de dióxido de titanio depositadas mediante la técnica de sol-gel que se utilizaron para el tratamiento fotocatalítico de disoluciones sintéticas de carbarilo y 4-clorofenol. La forma cristalina depositada fue anatasa, como evidenció el análisis por difracción de Rayos-X.

El desempeño del proceso fotocatalítico depende de la concentración del catalizador, de la intensidad de la radiación, del pH, de la presencia de oxígeno y en su caso del peróxido de hidrógeno adicionado así como de la matriz del agua a tratar.

El pH afecta significativamente debido a que tiene efecto sobre:

- ❖ La carga de la partícula de catalizador (TiO_2 : $\text{p}K_{a1} = 2.0$ $\text{p}K_{a2} = 8.4$ $\text{p}ZC = 5.1$)
- ❖ El tamaño de sus agregados
- ❖ Las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO_2 debido a su carácter anfotérico, así como en
- ❖ La especiación de los compuestos disueltos y su adsorción sobre el catalizador.

Oxígeno. Es necesario para la mineralización completa de las sustancias orgánicas. Disminuye la recombinación del par electrón-hueco generado y además forma radicales muy reactivos del tipo $\text{O}_2^{\bullet -}$.

Su concentración modifica la velocidad de reacción que aumenta con la presión parcial del oxígeno (P_{O_2}) en el agua.

Intensidad de la Luz. La velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierta intensidad específica para cada proceso.

A partir de esta intensidad característica, la velocidad de reacción se hace proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz debido a una mayor recombinación electrón-hueco, y finalmente independiente de la intensidad (Fig. 2).

Otros factores que también influyen en la efectividad del proceso son: la configuración del foto-reactor, la fuente de luz (las opciones son, que se use luz solar natural o concentrada o lámparas de luz ultravioleta).

En cuanto a los fotorreactores más utilizados, los Concentradores Parabólico Compuestos (CPC), colectores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico, son de los más utilizados, ya que poseen una de las mejores ópticas para sistemas sin concentración solar (Fig. 3).

Utilizar la energía solar para los procesos fotocatalíticos representa ciertas ventajas energéticas, especialmente para las zonas geográficas cercanas al ecuador, en donde la radiación incidente es bastante buena, durante la mayor parte del año.

Malato *et al.*, (2009) indican que para el periodo comprendido de 1998 a 2008, el número de publicaciones sobre fotocatalisis se incrementó de manera casi exponencial al pasar de aproximadamente 60 a más de 650 publicaciones.

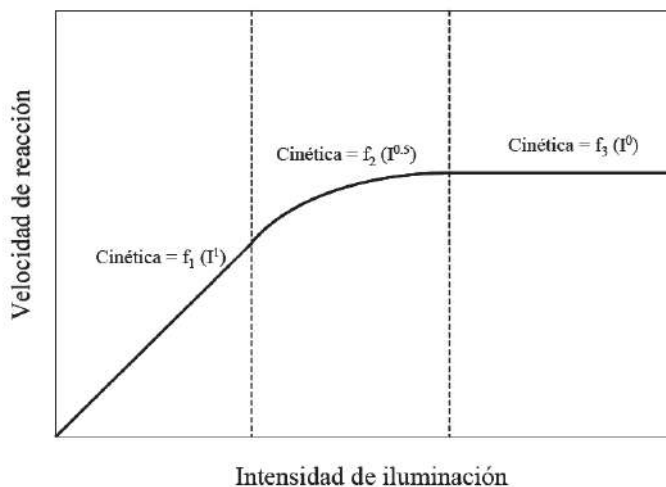


Figura 2 Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

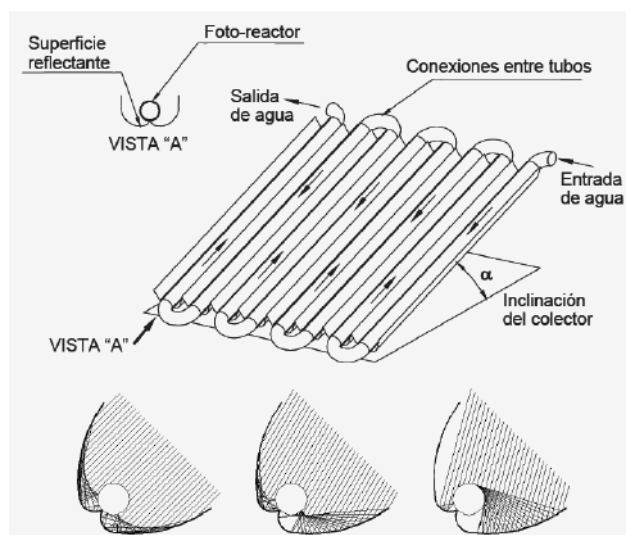


Figura 3 Esquema que ilustra la colocación de un CPC. Abajo, mediante trazado de rayos, se ilustra como permite aprovechar la radiación solar independientemente del ángulo de incidencia (hora del día a la que se trabaje).

En paralelo el número de publicaciones sobre fotocatalisis solar se incrementó de unos 60 a cerca de 700 artículos por año, lo que implica el amplio uso de esta opción tecnológica.

Casos de estudio.

En el IMTA se han realizado algunas aplicaciones de los procesos de oxidación avanzada, tanto con fotocatalisis heterogénea para la degradación de plaguicidas: Carbarilo (Gelover & Jiménez, 2001), aldrín (Bandala *et al.*, 2002) y atrazina (Gelover *et al.*, 2006), como sistemas tipo-Fenton: 2,4-D (Bandala *et al.*, 2007a) y atrazina (Bandala *et al.*, 2007b).

Recientemente se está explorando la aplicación de PAOs para tratar rechazos de sistemas de membranas. Se está utilizando TiO_2 inmovilizado (Gelover *et al.*, 2004, *op cit*) para tratar fotocatalíticamente muestras sintéticas que simulan los rechazos o salmueras, en donde los contaminantes emergentes se encuentran en concentraciones de unos pocos nanogramos/L. Para ello, se está utilizando carbamazepina como fármaco modelo, molécula que se ha observado permanece por varios meses en agua subterránea y que se ha encontrado en aguas superficiales y subterráneas (Andreozzi, *et al.*, 2002). Para este estudio, se sigue la concentración de carbamazepina mediante un método enzimático ELISA sensible y económico. Resultados preliminares indican que la concentración de carbamazepina disminuye de 150 ng/l a niveles no detectables (L. D. = 20 ng/L) después de 3 h de exposición al sol en un CPC.

Nuestro trabajo está en concordancia con las tendencias mundiales actuales, como se pudo constatar al revisar la literatura y encontrar trabajos como los de Homem y Santos (2011) que presentan una revisión sobre la aplicación de POAs a la degradación de antibióticos, aunque también es claro que se debe buscar la complementareidad entre las metodologías disponibles tal como es expuesto por Sirtori *et al.*, 2009.

3. Conclusiones y perspectivas

De acuerdo a las tendencias de la literatura especializada, las tecnologías avanzadas de oxidación representan una de las mejores opciones disponibles para el tratamiento de agua contaminada con contaminantes emergentes. De entre ellas destaca la fotocatalisis heterogénea empleando energía solar, en especial con dióxido de titanio inmovilizado ya que es el sistema que ofrece más ventajas operacionales. Es necesario que este tipo de tratamiento se vaya escalando para poder tratar volúmenes importantes de agua, como los que se podrían esperar en una potabilizadora a un precio atractivo.

Agradecimientos. Se agradece la participación de la estudiante de maestría Yuridia Solís en los experimentos de degradación de carbamazepina.

4. Bibliografía

Andreozzi R, Marotta R, Pinto G y Pollio A. (2002). Carbamazepine in water: persistent in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Res.* 36: 2869.

Arslan I, Dogruel S, Baykal E y Gerone G. (2004). Combined Chemicals and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *Journal of Environment Manager* 73 (2):155-63

Bandala E., Gelover S., Leal T., Arancibia-Bulnes C., Jiménez A., Estrada C. A. (2002). Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catalysis Today*, 76, 189-199

Bandala E. R., Pelaez M. A., García A. J., Dionysiou D. D., Gelover S., Macías D. (2007a). Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroximonosulfate in Fenton-like process. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 357-363

Bandala E. R., Dominguez Z., Rivas F., Gelover S. (2007b). Degradation of atrazine using solar drive Fenton-like advanced oxidation processes. *J. Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes* 42(1) (ISSN, 0360-1234) 21-26

Gelover S., Mondragón P. y Jiménez G. A. (2004). Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165 (1-3) 241-246

Gelover S., Velasco Y., Macías D. (2006). Oxidación de atrazina en agua utilizando el proceso Foto-Fenton. XIX Congreso Nacional de Hidráulica. Cuernavaca, Mor., 2006

Homen V., Santos L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous Matrices. A review. *Journal of Environmental Management* 92, 2304-2347.

Ikehata K, Jodeiri N. N., and Gamal El-Din M. (2007). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*, 28: 353–414

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjakb W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. 147, 1-59.

Miranda-García N, Suárez S, Sánchez B, Coronado J. M., Malato S, Maldonado M. I. (2011). Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Applied Catalysis B Environmental*. Volume: 103, Issue: 3-4, Publisher: Elsevier, Pages: 294-301

Ricking M., Schwarzbauer J, Hellou J, Svenson A, Zitko V. (2003). Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden-first results. *Marine Pollution Bulletin*. Volume: 46, Issue: 4, Pages: 410-417

SEPA, Swedish Environmental Protection Agency. Screening of N,N-diethyl-m-toluamid (DEET) SWECO (2011) .Environment Screening Report. Malmö 2011-07-06. SWECO. Environment AB. Project number: 1270481000. Project manager: Niklas Törneman

Shareef A., Tjandraatmadja G., Kookana R. and Mike William. (2010). Determination of Organic Contaminants of Emerging Concern in Domestic Wastewater from Urban Sources. *Water for a Healthy Country Flagship Report series* ISSN: 1835-095X.

Sirtori C, Zapata A, Oller I, Gernjak W, Agüera A y Malato S. (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar Photo-Fenton and biological treatment. *Water Research* 43:661-668.

Vystavnaetal.(2010).http://www.worldwaterweek.org/documents/WWW_PDF/2010/sunday/K21/Vystavna_Yuliya_et_al.pdf

Zwiener C y Frimmel F. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Res.* 34:1881-1897.

Cinética de degradación de contaminantes emergentes utilizando ozono

A. López López¹, R. Vallejo Rodríguez, L. Hernández Mena

¹Centro de Investigación en Asistencia en Tecnología y Diseño de Jalisco (CIATEJ)
Guadalajara Jal. allopez@ciatej.net.mx, alopez103@yahoo.com

Resumen. Este trabajo de investigación evalúa la degradación de contaminantes emergentes utilizando ozono. Particularmente, se orienta a determinar la constante cinética de segundo orden para dos esteroides (17 β -estradiol y 17 α -etinilestradiol) y dos fármacos (ibuprofeno y naproxeno) utilizando como oxidante ozono molecular. La metodología utilizada para determinar las constantes de velocidad fue cinética competitiva para los esteroides, los valores obtenidos fueron del orden 10⁵ M⁻¹s⁻¹ muy similar a los reportados por la literatura. El pH del sistema de reacción fue ≤ 6 para garantizar la oxidación con ozono por vía molecular; como reactivo competitivo se utilizó fenolato de sodio. Para el caso de los fármacos, el valor obtenido de la constante para el ibuprofeno por el método de pseudo primer orden fue 7.3 M⁻¹.s⁻¹; en el caso de naproxeno, el valor obtenido de la constante en este estudio por el método de cinética competitiva y determinación absoluta, fue 1.8 x 10⁵ M⁻¹.s⁻¹, el cual es muy similar al obtenido por otros autores.

Palabras clave: Constante cinética, Contaminantes Emergentes, Fármacos, Esteroides, Ozono.

1. Introducción

Los contaminantes Emergente (CEs) son contaminantes no regulados en su mayoría, sin embargo debido a sus efectos en la salud y su presencia en el ambiente deberán ser regulados en un futuro próximo, p.e. fármacos, productos de belleza, surfactantes, retardantes de fuego, aditivos industriales, esteroides y hormonas y entre otros. Debido a su riesgo potencial a la salud, específicamente al sistema endocrino, muchos de estos compuestos han sido denominado Compuestos Disruptores Endocrinos (CDEs); la USEPA los define como compuestos exógenos que provocan disrupción en el sistema endocrino, básicamente en sistema reproductivo de los seres vivos. Asimismo, los CDEs y sus efectos a la salud y al ambiente están considerados dentro de las investigaciones científicas prioritarias para EE.UU. (USEPA, 2003). Numerosas investigaciones han reportado los efectos de los CDEs en el sistema endocrino de seres vivos, tales como diferenciación sexual, función ovárica, producción de espermias y fecundación; incluyendo cambios en el contenido hormonal de la tiroides. Asimismo, existen CE que representan un riesgo a los seres vivos y no están regulados por las autoridades sanitarias y ambientales competentes. Actualmente, los CE son objeto de estudio, en este grupo de contaminantes se encuentran estrógenos naturales tales como 17 β -estradiol (E2), estrona, estriol; los estrógenos sintéticos como: 17 α -etinilestradiol (EE2), mestranol, entre otros; además de algunos fármacos, drogas veterinarias, antisépticos y productos de belleza. Los CE no necesariamente son disruptores endocrinos pero su baja biodegradabilidad contribuye a la presencia de la disrupción del sistema endocrino de los organismos vivos, tal es el caso del diclofenaco, diazepam, carbamazepina, gemfibrozil (Daughton y Ternes, 1999; Ikehata *et al.*, 2007).

Una característica común de los CDEs y en general de los CEs es la recalcitrancia o persistencia a la degradación biológica natural o controlada, es decir, representan un problema técnico a nivel de tratamiento y potabilización del agua, dado que los tratamientos convencionales biológicos aerobios, anaerobios, coagulación-floculación, filtración y desinfección con cloro no son capaces de eliminar o degradar los CEs (Benotti *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2007; Nakada *et al.*, 2006; Snyder *et al.*, 2005). Los Procesos de Oxidación Avanzada basados en ozono (POA-O₃) son una opción de tratamiento que garantiza la eliminación de los CDE en el agua, reduciendo el potencial de riesgo a la salud pública (Rivas *et al.*, 2009; Sharma *et al.*, 2008; Guedes *et al.*, 2009; Esplugas *et al.*, 2007; Coelho *et al.*, 2007; Ikehata *et al.*, 2007; Naghashkar y El-Din, 2005a; 2005b; López-López *et al.*, 2007 y 2004; Beltrán, 2004).

El esquema de acción del ozono sobre la materia orgánica (M) en medio acuoso son complejos, pero es aceptado que la reacción tiene lugar según las dos vías de acción, molecular y radical, representadas en la Figura 1; Beltrán, 2004.

- La vía molecular: donde el ozono ataca directamente y de forma selectiva los compuestos orgánicos que presentan doble ligadura. Las reacciones entre el ozono molecular y la materia orgánica predomina a bajo pH.
- La vía de tipo radical o indirecta: la entidad oxidante principal es el radical OH[•] producido durante la descomposición del ozono en el agua y oxida de manera indiferente no selectiva los compuestos orgánicos. (Beltrán, 2004; López-López *et al.*, 2004).

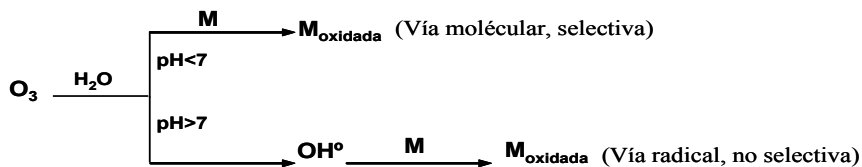


Figura 1 Esquemas de la acción del ozono sobre la materia orgánica en medio acuoso

El poder oxidante del O₃ y del OH[•], hace que estas especies químicas sean muy interesantes en el dominio del tratamiento de aguas. El O₃ es capaz de eliminar los sabores, los olores, el color presentes en el agua, pero sobretodo el OH[•] es capaz de degradar los compuestos persistentes o no biodegradables, lo cual no sucede con los procesos convencionales. La molécula O₃ y el radical OH[•], tienen los potenciales de oxido-reducción (E°) de 2.8 y 2.07 Volts respectivamente; el fluor tiene el potencial más elevado (3.0 Volts) y los tres son los más altos del resto de las especies oxidantes. Por otro lado, los mecanismos de acción del ozono sobre la M presente en el agua, tanto vía molecular (k_{O₃/M}) y vía radical (k_{OH[•]/M}), muestran diferentes velocidades de reacción. La Tabla 1 muestra una comparación de las constantes de velocidad de oxidación del ozono sobre algunos CDE y fármacos (Naghashkar and El-Din.01, 2005a).

Obsérvese que los valores de (k_{O₃/M}) y (k_{OH[•]/M}) presentan una enorme diferencia que es causada por la acción de los radicales OH[•] originados durante la descomposición del ozono. De aquí la importancia de desarrollar un POA-O₃ y establecer las condiciones bajo las cuales debe operar el reactor bifásico (gas-líquido) con el objetivo de lograr la mayor eficiencia de oxidación de los CDE.

El objetivo de este trabajo de investigación es evaluar la cinética de degradación de los compuestos emergentes (17 β -estradiol; 17 α -etinilestradiol; ibuprofeno; naproxeno) a partir de la determinación de las constantes de segundo orden utilizando ozono molecular.

Tabla 1 Comparación de constantes de velocidad de oxidación molecular ($k_{O_3/M}$) y radical ($k_{OH^\bullet/M}$) del O_3 sobre algunos Ces (adaptada de Naghashkar and El-Din, 2005a)

| Sustancia | $K_{O_3/M}$ ($M^{-1}.s^{-1}$) | $k_{OH^\bullet/M}$ ($M^{-1}.s^{-1}$) |
|--|--|---|
| Pentaclorofenol (fenol-clorado) | $> 10^5$ | 4×10^9 |
| Atrazina (Plaguicida) | 2.25-6 | $(2.4-2.7) \times 10^9$ |
| Endrin (Plaguicida) | < 0.02 | 1.1×10^9 |
| 17 α -etinilestradiol (estrógeno sintético) | 7×10^5 | $1.0^8 \times 10^{10}$ |
| Diazepam (droga tranquilizante) | 0.75 | 7.2×10^5 |
| Benzafibrato (regulador de lípidos) | 5.9×10^2 | 7.4×10^9 |
| Carbamazepina (anti-epiléptico) | 7.81×10^4 | 2.05×10^9 |
| Paracetamol (Analgésico) | 4.29×10^4 | 2.2×10^9 |

2. Materiales y métodos

2.1 Compuestos y métodos analíticos

Se han elegido los CDE de estudio de interés por su detección en cuerpos de agua en México: dos esteroides, 17 β -estradiol y 17 α -etinilestradiol y dos fármacos, ibuprofeno y naproxeno. En este apartado también se incluye la determinación de ozono en la fase líquida. Dada la gran variedad de métodos analíticos encontrados para detectar CDE, es necesario elegir los más adecuados para detectar los compuestos de interés. La Tabla 2 muestra los métodos analíticos seleccionados en base a su practicidad y número reducido de pasos a ejecutar, considerando también los recursos e infraestructura en materia de cromatografía disponible en el CIATEJ (Vallejo-Rodríguez et al. 2011).

Tablas 2 Métodos analíticos seleccionados para determinar y cuantificar los CDE de estudio

| Compuesto | Detección | Equipamiento | Referencia |
|--|--|--|----------------------------|
| Fármacos: ibuprofeno y naproxeno | HPLC-DAD | -Columna cromatográfica LICHROSPHER RP-18 Agilent | Santos et al., 2005 |
| Esteroides: -estradiol y -etinilestradiol | | -HPLC Varian ProStar | López de Alda et al., 2001 |
| Ozono | Método 4500-O ₃ B Ozono residual Indigo-colorimétrico | - Espectrofotómetro Hach 2800 | Standard Method (2005), |

2.2 Métodos para determinar las constantes cinéticas

Conocer la constante de la cinética de la reacción del ozono con un compuesto cualquiera es necesario para conocer los tiempos de degradación y el diseño de reactor donde se llevará a cabo el proceso de ozonización. A continuación se describen los métodos empleados para determinar la constante cinética de los esteroides y fármacos con el ozono.

2.2.1 Determinación de la constante absoluta

La oxidación de esteroides y fármacos (M) durante el tratamiento con ozono (O₃) puede describirse a través de la reacción siguiente:



Donde k_{O_3} es la constante de velocidad de segundo orden y ν el coeficiente estequiométrico que determina los moles de O₃ consumido por mol de M convertida.

Suponiendo un orden parcial de la reacción con respecto al ozono disuelto igual a 1, la velocidad de reacción se escribe según la ecuación 2.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{O_3/M}[M]^n \quad (2)$$

$$-2.3 \log \frac{[O_3]_t}{[O_3]_0} = k_{O_3/M}[M]_0^n t \quad (3)$$

La línea recta con coordenadas semi-log, de $\frac{[O_3]_t}{[O_3]_0}$ en función del tiempo permite determinar la constante de velocidad de pseudo-primer orden $k_{O_3/M}[M]^n$. La repetición de ensayos por diversos valores de la concentración de M (siempre en exceso) y el trazado de esta constante de velocidad aparente en función de la concentración de M, en coordenadas log-log, conduce a una recta, cuya pendiente es de orden parcial n y la ordenada en el origen es la constante cinética verdadera o absoluta de segundo orden (Hoige and Bader, 1983).

2.2.2 Determinación de la constante bajo condiciones de pseudo primer orden

Para la determinación de la constante cinética de segundo orden, bajo condiciones de pseudo primer orden con exceso de M o O₃ es más apropiado, dado que se lleva a cabo una medición directa de la constante de velocidad. Para reacciones relativamente lentas, se establecerá que $[O_3]_0 \gg [M]_0$, se establece que $[O_3]_t \approx \text{Constante} \approx [O_3]_0$, utilizando esta hipótesis para simplificación del método, tenemos:

$$2.3 \log \frac{[M]_t}{[M]_0} = -k_1 * t \quad \text{donde} \quad k_1 = k_{O_3} * [O_3]_0 \quad (4)$$

donde k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden. Aplicando las condiciones específicas arriba señaladas, la reducción de M como una función del tiempo (t) puede ser determinado experimentalmente. Para evaluar los resultados, el lado izquierdo de la ecuación 4 puede ser representada en función del t . La pendiente que resulta de la representación de la línea recta k_1 , puede ser convertida a una constante de velocidad de segundo-orden, dividiendo k_1 sobre $[O_3]_0$. Con este método, la constante de velocidad de segundo orden de hasta 1000-10000 M⁻¹s⁻¹ puede ser medida usando experimentos por lote (batch). Para compuestos ácidos y básicos las constantes de velocidad pueden ser extrapoladas, si el pka del compuesto de interés y la dependencia del pH es conocido.

2.2.3 Método de cinética competitiva

Para la determinación de constantes de velocidad $> 1000\text{-}10000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, aparatos más sofisticados deben ser utilizados p.e. flujo detenido y sistema de flujo enfriado (en inglés stopped-flow y quench-flow system). Sin embargo, el uso de tales métodos es sólo relativamente fácil mientras el oxidante, el objetivo compuesto o un producto de oxidación

pueden ser monitoreados espectrofotométricamente. Debido a las interferencias espectrales de estos compuestos, especialmente en caso de compuestos aromáticos, esto no es posible. Una alternativa sencilla es la cinética competitiva, esta utiliza un compuesto de referencia (*R*) con una constante de velocidad conocida y similar a la del compuesto de constante de velocidad desconocida (*M*), sin estar en exceso ninguno de los dos reactivos se ponen a competir simultáneamente bajo diferentes dosis de ozono, para lo cual tenemos la ecuación siguiente (Hoigné y Bader, 1983; Beltrán 2004).

$$\ln([M]_v/[M]_o) = \ln([R]_v/[R]_o) * k_{O3/M}/k_{O3/R}$$

La constante de velocidad de segundo orden puede ser determinada a partir de la pendiente $k_{O3/M}/k_{O3/R}$ de la línea recta de gráfica $\ln([M]_v/[M]_o)$ vs $\ln([R]_v/[R]_o)$. (Hoigné and Bader, 1983). El pH del sistema de reacción debe ser ≤ 6 para garantizar la oxidación con ozono por vía molecular y como reactivo competitivo se utilizó fenolato de sodio.

3 Resultados

La tabla 3 muestra los valores de las constantes de velocidad obtenidas para los esteroides 17 β -estradiol y 17 α -etinilestradiol utilizando el método de cinética competitiva. Observamos que los valores obtenidos en esta investigación para los esteroides en estudio son muy similares a los obtenidos por Deborde et al. 2005, y son menores en un orden de magnitud a los obtenidos por Huber et al. 2003. Las diferencias pueden deberse a las condiciones experimentales y a los equipos utilizados en cuantificación de esteroides.

Tabla 3 Comparación de la constantes cinéticas de los esteroides en estudio

| Compuesto | Este estudio* $k_{O3} (M^{-1} s^{-1})$ | Huber et al. 2003* $k_{O3} (M^{-1} s^{-1})$ | Deborde et al. 2005* $k_{O3} (M^{-1} s^{-1})$ |
|------------------------------|---|--|--|
| 17 β -estradiol | 2.8×10^5 ^(a) | 1×10^6 ^(b) | 2.21×10^5 ^(b) |
| 17 α -etinilestradiol | 8.19×10^4 ^(a) | $\sim 3 \times 10^6$ ^(a) | 1.87×10^5 ^(b) |

a) : T= 21 °C, pH=6
b) : T= 20 °C, pH=7
*Método: cinética competitiva

La tabla 4 muestra los valores de las constantes de velocidad obtenidas para los fármacos ibuprofeno y naproxeno. Para el caso del ibuprofeno el valor de la constante obtenida por el método de pseudo primer orden fue de $7.3 M^{-1}s^{-1}$ muy similar al $9.6 M^{-1}s^{-1}$ obtenido por Huber et al. 2003. En el caso del naproxeno, el valor obtenido de la constante de velocidad en este estudio por el método de cinética competitiva y determinación absoluta fue $1.8 \times 10^5 M^{-1}.s^{-1}$, el cual es muy similar al obtenido por otros autores (Huber et al. 2003; Huber et al. 2005; Benitez et al. 2005; Nanaboina et al. 2010).

Tabla 4 Comparación de la constantes cinéticas de los esteroides en estudio

| Compuesto | Presente trabajo $k_{O_3} (M^{-1} s^{-1})$ | Huber et al. 2003 $k_{O_3} (M^{-1} s^{-1})$ | Huber et al. 2005 $k_{O_3} (M^{-1} s^{-1})$ | Benítez et al. 2005 $k_{O_3} (M^{-1} s^{-1})$ | Nanaboina et al. 2010 $k_{O_3} (M^{-1} s^{-1})$ |
|------------|---|--|--|--|--|
| ibuprofeno | 7.3 ^(a) * | 9.6 ^(b) * | nd | nd | 4.2 x 10 ^{5(c)*} |
| naproxeno | 1.8 x 10 ⁵ ^(a) ** | ND | ~2.10 x 10 ⁵ ^{(b)*} | 2.60 x 10 ⁵ ^{(b)**} | 8.1 x 10 ^{5(c)*} |

nd: no determinado
(a): T= 21 °C, pH=6
(b) : T= 20 °C, pH=7
(c): T=20, pH=7

* método: a partir de constante de pseudo primer orden
** método: cinética competitiva y determinación absoluta

En términos generales las constantes cinéticas de los esteroides utilizando ozono por vía molecular son relativamente mayores que la de los fármacos, específicamente para el ibuprofeno, luego entonces es de esperar que las velocidades de degradación de los esteroides sean mayor en ese orden de magnitud, Por otro, lado también es de esperarse que las constantes cinéticas por vía radical de todos los compuestos aquí estudiados sean mucho mayor, del orden 10^8 a $10^{10} M^{-1}.s^{-1}$, asimismo su velocidad de degradación.

4 Conclusiones

Los métodos de cinética competitiva y constante aparente resultaron eficientes para determinar la constante cinética de segundo orden y su elección está en función de los CEs a evaluar. Se requiere 1-3 moles de O_3 por mol CE para lograr su degradación. Las constantes de los esteroides en estudio resultaron del orden $10^5 M^{-1}.s^{-1}$ y para los fármacos fue de: $7.3 M^{-1}.s^{-1}$ para el ibuprofeno y de $1.8 \times 10^5 M^{-1}.s^{-1}$ para el naproxeno; valores similares son citados por otros autores. En este sentido, las constantes de velocidad por vía radical del ozono para esteroides y fármacos debieran ser mayores en consecuencia su velocidad de degradación. En conclusión, el POA- O_3 se presenta como una alternativa técnicamente viable para degradar CEs.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero a través de proyecto CB/2007-84425, lo cual hace posible este tipo de publicaciones.

5 Bibliografía

- APHA, AWWA, WEF. (2004). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, Ed. By the American Water Works Association, Washington DC. (2005).
- Beltrán F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater System, Ed. CRC PRESS, Unit King, ISBN 1-5667-0629-7.
- Benítez FJ, Acero JL, Real FJ, Roldán G. (2009) Ozonation of pharmaceutical compounds: Rate constants and elimination in various water matrices, Chemosphere, 77: 53–59.
- Benotti MJ, Trenholm RA, Vanderford BJ, Holady JC, Stanford BD and Snyder SA. (2009) Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water, Environ. Sci. Technol., 43 (3): 597–603.
- Coelho A, Méndez-Arriaga F, Sans C, Dezotti M, Esplugas S and Giménez J. (2007) Comparison of Emerging NSAID Pollutants Degradation in Aqueous Media by O_3 , UV-VIS and O_3 /UV-VIS Processes. In proceedings: World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los Angeles California USA, pp 1540-1552.
- Daughton CG and Ternes TA. (1999) Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? Environ Health Persp. 107(11): 907-93.
- Deborde M, Rabouan S, Duguet JP, Legube B. (2005) Kinetics of Aqueous Ozone-Induced Oxidation of Some Endocrine Disruptors. Environ Sci Technol 39:6086–6092

Esplugas S, Bila DM, Krause LGT, and Dezotti M. . (2007) Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J of Haz Mat*, 149 (3): 631-642

Guedes MM, Maia DB, and Dezotti M. (2009) Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂, *Sci Tot Env*, 407 (2): 731-748.

Ikehata K., El-Din M.G. and Snyder S.A. (2007) Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. In proceedings: World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los Angeles California USA, pp. 1508-1517.

Hoigné J. and Bader B. (1983) Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in Water-1, *Water Res.*, 17: 173-183.

Huber M, Canonica S, Park GY. (2003) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ Sci Technol* 37:1016–1024

Huber MM, Göbel A, Joss A, Hermann N, Löffler D, Mcardell CS, Ried A, Siegrist H, Ternes TA and Gunten UV. (2005) Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study, *Environ Sci Technol*, 39: 4290-4299

Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ and Snyder SA. (2007) Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41 (5):1013-1021

López de Alda MJ. and Barceló D. (2001) Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disruptors in water by fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection, *J. Chromatogr. A.*, 911: 203-210.

López-López A., Pic J.-S. and Debellefontaine H. (2007) Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: A determination of the molecular and radical contributions, *Chemosphere*, 66, pp2120-2126.

López-López A., Benbelkacem H., Pic J.-S. and Debellefontaine H. (2004) Oxidation pathways for ozonation of azo dyes in a semi-batch reactor: a kinetic parameters approach, *Environmental Technology*, 25, (3), pp. 311-321.

Naghashkar N.J. and El-Din M.G. (2005a) Aqueous Pharmaceutical Degradation by Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I). In proceedings: IOA 17TH World Ozone Congress, Strasbourg Fr., pp VI.14a1-VI.14a10.

Naghashkar N.J. and El-Din M.G. (2005b) Aqueous Pharmaceutical Degradation by Advanced Oxidation Processes: A Review (Part II). In proceedings: IOA 17TH World Ozone Congress, Strasbourg Fr., pp VI.14b1-VI.14b10

Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K. and Takada H. (2006) Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Research*, 40 (17): 3297-3303.

Nanaboina V and Korshin GV. (2010) Evolution of Absorbance Spectra of Ozonated Wastewater and Its Relationship with the Degradation of Trace-Level Organic Species, *Environ. Sci. Technol.* 44: 6130–6137

Rivas J, Gimeno O, Beltrán F. (2009) Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents, *Chemosphere*, 74: 854-859

Santos JL, Aparicio I, Alonso E, Callejón M. (2005) Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detectors, *Analytica Chimica Acta*, 550: 116–122.

Sharma VK. (2008) Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): Kinetics assessment, *Chemosphere*, 73 (9): 1379-1386.

Snyder S.A., Wert E.C., Rexing D.J., Zegers R.E. and Drury D.D. . (2006) Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater, *Ozone Science & Engineering*, 28(6) 445-460

USEPA. . (1997) Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis, Report No. EPA/630/R-96/012, Washington D.C

Vallejo-Rodríguez R., López-López A., Saldarriaga-Noreña H, Murillo-Tovar M, Hernández-Mena L. (2011) Optimization of Analytical Conditions to Determine Steroids and Pharmaceuticals Drugs in Water Samples Using Solid Phase-Extraction and HPLC, *Bull Environ Contam Toxicol*, In edition.

La nanofiltración en la remoción de fármacos

C. G. Calderón Mólgora¹, J. E. Cortés Muñoz¹, E. Espino de la O², C. Hernández². L. Montellano Palacios¹, J. Linares Ocampo¹.

¹Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA. Jiutepec. Mor. México. calderon@tlaloc.imta.mx, jucortes@tlaloc.imta.mx

²Comisión Nacional del Agua

Resumen. Con el objeto de verificar la eficacia de la nanofiltración se llevaron a cabo pruebas de tratabilidad con tres membranas comerciales con rechazos nominales de 89 y 90%. Se utilizó agua potable como matriz y se enriqueció con distintos fármacos, uno a la vez, y se midió el carbono orgánico total (COT) tanto en el agua cruda como en el permeado. Se instaló cada una de las membranas en un banco de pruebas y se operaron en las condiciones marcadas por el fabricante. En función de los resultados obtenidos se eligió a una de las membranas para instalarla en una planta piloto de 1 L/s de capacidad, la planta piloto se instaló en el manantial “Cerro Colorado” en el Valle del Mezquital, Hgo. El piloto se operó por espacio de 30 días, en los que se hizo el seguimiento de la remoción tanto de materia orgánica como inorgánica, así como del comportamiento de las presiones de alimentación, rechazo y el diferencial entre estas dos. La membrana elegida tuvo un excelente desempeño en la remoción de iones y aceptable en cuanto a la materia orgánica se refiere.

Palabras clave: nanofiltración y fármacos

1. Introducción

En la zona conocida como el valle del Mezquital, en estado de Hidalgo, se reciben las aguas residuales de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y son distribuidas mediante una importante red de canales a los agricultores de la zona. De esta forma, el agua residual permea a través del suelo y alimenta al acuífero subyacente. Por ello el acuífero 1310 Valle del Mezquital es un acuífero que cuenta con una disponibilidad media anual de 208.65 millones de metros cúbicos al año (DOF, 2009). Este acuífero es fuente de alimentación de los municipios comprendidos en su interior (Tula, Atitalaquia, Tezontepec, Atotonilco de Tula, entre otros) y potencialmente podría abastecer a ciudades distantes como Pachuca, Hgo o el Distrito Federal. En algunas de las fuentes de abastecimiento de la región se han detectado contaminantes emergentes.

El proyecto POSEIDON (acrónimo de Evaluación de Tecnologías para la Remoción de Fármacos y Productos de Cuidado Personal en Aguas Residuales y Plantas Potabilizadoras para mejorar el Reuso Potable Indirecto del Agua) de la Unión Europea, tuvo entre otros objetivos el llevar a cabo estudios integrales para evaluar y mejorar la remoción de fármacos y productos de cuidado personal del aguas residuales tratadas en forma convencional y avanzada, así como del agua potable.

Las tecnologías evaluadas fueron coagulación/floculación, ozonación/oxidación avanzada, oxidación con dióxido de cloro y con cloro, adsorción en carbón activado en polvo (PAC por sus siglas en inglés) asociado con ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. La coagulación/floculación, la oxidación con dióxido de cloro y con

cloro no fueron eficaces para remover productos farmacéuticos o de cuidado personal. Por su parte las tecnologías de oxidación con ozono y con los radicales OH, de adsorción en carbón activado en polvo en combinación con ultrafiltración, de nanofiltración y de ósmosis inversa fueron muy eficaces para la degradación o la remoción de las sustancias estudiadas.

Además, diversos investigadores han llevado a cabo estudios para determinar si las membranas de nanofiltración son capaces de remover contaminantes emergentes con eficacia (Kiso, *et al.* 2000, Kimura *et al.* 2003 y 2004, Nghiem *et al.* 2004, Bellona *et al.* 2005, Drewes *et al.* 2005, Xu *et al.* 2005, Yoon *et al.* 2006, Zhang *et al.* 2006, Park *et al.* 2007, Radjenović, *et al.* 2008, Koyuncu, *et al.* 2008). El intervalo de cortes por peso molecular (cpm) de las membranas estudiadas abarca de 200 a 600 Da. En general se puede decir que sólo las membranas con cortes por peso molecular nominal más bajo ($\text{cpm} \leq 200$ Da) son eficaces en la remoción de compuestos emergentes, sin que esta característica sea la única determinante, la hidrofiliicidad/hidrofobicidad de la membrana y de los compuestos, así como la carga eléctrica y el radio hidrodinámico de las moléculas juegan un papel importante en el rechazo. En aplicaciones a nivel piloto y en escala real los equipos de trabajo de los investigadores Drewes (2005) y Radjenovic (2008) han constatado la eficacia de las membranas de nanofiltración en la remoción de fármacos y productos de cuidado personal.

2. Pruebas de tratabilidad en laboratorio

Con el objeto de verificar el comportamiento de las diferentes membranas de nanofiltración para rechazar los medicamentos de mayor consumo en México, se llevaron a cabo pruebas en un circuito cerrado. Se eligieron tres membranas de nanofiltración que habían sido probadas por otros investigadores: Kim *et al.*, (2007), Jiménez *et al.*, (2008) y Yoon *et al.* (2006). Las características principales de las membranas se presentan en la tabla 1. Con agua de la red del IMTA se prepararon lotes de 500 litros. Para evitar posibles interferencias de materia en suspensión en el desempeño de las membranas de nanofiltración, el agua fue previamente microfiltrada ($\Phi < 0.1 \mu\text{m}$) y se verificó que no contuviera cloro libre residual. Posteriormente se agregó la sustancia activa a analizar en concentraciones tales que fueran susceptibles de cuantificarse mediante las técnicas analíticas empleadas (COT y espectroscopía UV). Las características del agua microfiltrada fueron: Conductividad $287 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25.7°C ; pH 7.84; Turbiedad 0.29 UTN; y COT 2.19

Tabla 1 Características de las membranas de nanofiltración utilizadas

| Membrana | Rechazo | Sal de prueba | Peso Molecular de Corte (Da) |
|---------------|---------------|------------------------------------|------------------------------|
| NE4040-90 | 90-95% 97% | CaCl_2 MgSO_4 | 200 - 500 |
| NF90-4040 | >97% | MgSO_4 | 200 - 500 |
| ESNA1-LF-4040 | 86-95 % | CaCl_2 | 300 - 500 |

Una vez preparado el lote de agua enriquecida con el medicamento, se montó una membrana de nanofiltración en el banco de pruebas y se circuló el agua a través de la membrana. Se ajustó el flujo de rechazo en 10 gpm (37.85 L/min) y el flujo de permeado en 1.3 gpm (4.9 L/min), se midió la presión de operación.

A los 15 minutos de haberse estabilizado el flujo se tomó la primera muestra de agua que comprendía tres puntos: el tanque (lote de agua), el permeado y el rechazo. El sistema se mantuvo funcionando por 8 horas, en ese lapso se registró cada dos horas la conductividad, pH y temperatura. A las 8 horas de funcionamiento se tomó la segunda muestra (tanque, rechazo y permeado). Al segundo día se colocó la segunda membrana de nanofiltración, siguiendo el mismo procedimiento antes descrito y al tercer día se colocó la tercer membrana de nanofiltración aplicando el mismo procedimiento. La tabla 2 muestra las condiciones promedio en que operaron las membranas. Puede observarse que la membrana NF90-4040 requirió mayor presión para alcanzar el caudal de permeado buscado. Se descarta una condición de incrustación o de atascamiento porque la ΔP se mantuvo por debajo de 10 psig, tal como señala el fabricante.

Tabla 2 Condiciones promedio de operación de las membranas

| Membrana | Presión de operación | | |
|-----------------|-----------------------------|------------------|------------------------------|
| | P alimentación | P rechazo | ΔP |
| Unidades | psig | psig | psig |
| CSM | 68 | 62 | 6 |
| Filmtech | 123 | 116 | 7 |
| Hydranautics | 76 | 68 | 8 |

Para limpiar el sistema y las membranas, el tanque se enjuagó con agua microfiltrada, se agregó un nuevo lote de agua microfiltrada sin medicamento, utilizando la última membrana de la serie, se obtuvo agua permeada en cantidad suficiente para enjuagar a las otras dos membranas, también por circulación en circuito cerrado. Una vez finalizada esta operación se agregó un nuevo lote de agua microfiltrada y se enriqueció con el medicamento siguiente en la lista. Se fue variando el orden de colocación de las membranas para asegurar que cada una de ellas tratará por lo menos un lote “nuevo”. En la tabla 3 se muestra la sustancia analizada y el orden en que fueron colocadas las membranas. Los resultados obtenidos en las pruebas se muestran en las figuras 1 a 5. En todas ellas se puede observar que hay una remoción notoria de las sustancias analizadas.

Tabla 3 Medicamentos y orden de colocación de las membranas.

| Medicamento | Orden de colocación de las membranas |
|--------------------------------|---|
| Diclofenaco | Filmtec NF90-4040 |
| | CSM NE4040-90 |
| | Hydranautics ESNA-LF1-4040 |
| Metoprolol | CSM NE4040-90 |
| | Hydranautics ESNA-LF1-4040 |
| | Filmtec NF90-4040 |
| Trimetropina y sulfametoxazol | Filmtec NF90-4040 |
| | CSM NE4040-90 |
| | Hydranautics ESNA-LF1-4040 |
| Ibuprofeno | CSM NE4040-90 |
| | Hydranautics ESNA-LF1-4040 |
| | Filmtec NF90-4040 |
| Cafeína/ácido acetilsalicílico | Hydranautics ESNA-LF1-4040 |
| | Filmtec NF90-4040 |
| | CSM NE4040-90 |

De manera general se puede decir que tanto la NF90'4040 como la NE4040-90 tuvieron comportamientos muy semejantes en cuanto a la eficiencia de remoción de fármacos, mientras que el desempeño de la ESNA-LF1-4040 fue ligeramente inferior, con excepción del ibuprofeno ya que con este medicamento dicha membrana tuvo el mejor desempeño.

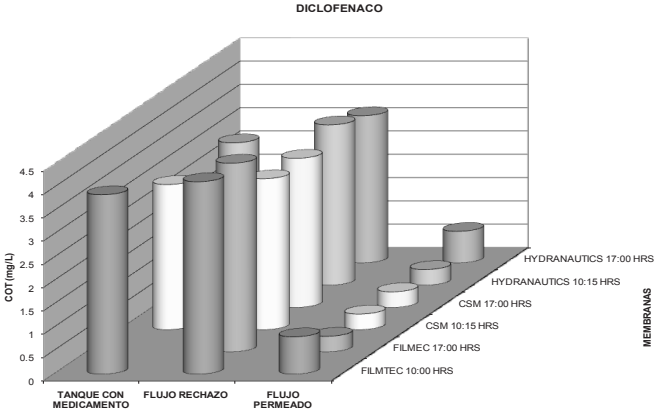


Figura 1 Comportamiento de las membranas para remover diclofenaco.

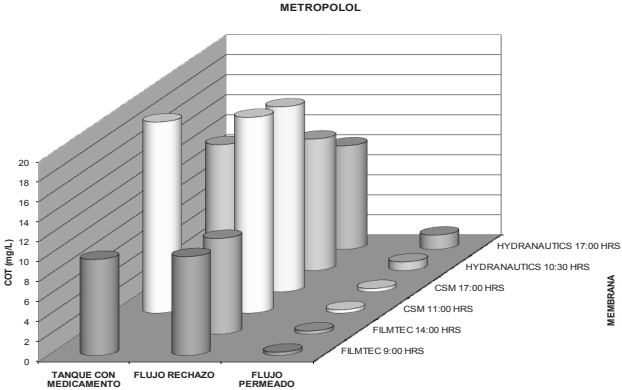


Figura 2 Comportamiento de las membranas para remover Metoprolol.

Tanto la membrana NF90-4040 como la NE4040-90 son de un poro nominal más pequeño que la ESNA-LF1-4040, esta última tiene un rechazo nominal de 89% de NaCl mientras que para las otras dos el rechazo nominal es del 90%, así el comportamiento de las membranas es consistente con esta diferencia en el tamaño de poro. Dado que las dos membranas con rechazo del 90% presentaron eficiencias de remoción prácticamente idénticas, se consideró que la que requirió menor presión para trabajar es la más adecuada para continuar con las pruebas, ya que esto se traducirá en un sistema energéticamente más eficiente y con la misma eficacia para el control de los contaminantes emergentes.

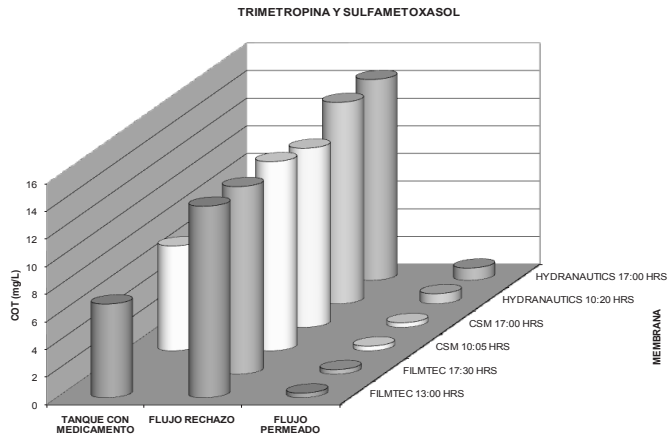


Figura 3 Comportamiento de las membranas para remover Trimetropina y Sulfametoxasol.

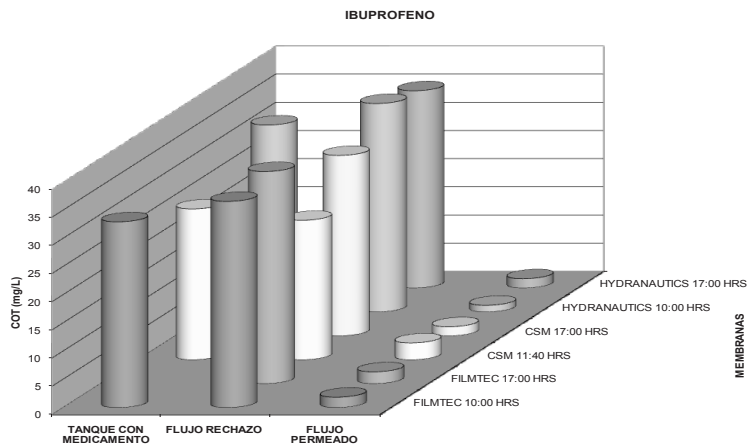


Figura 4 Comportamiento de las membranas para remover ibuprofeno.

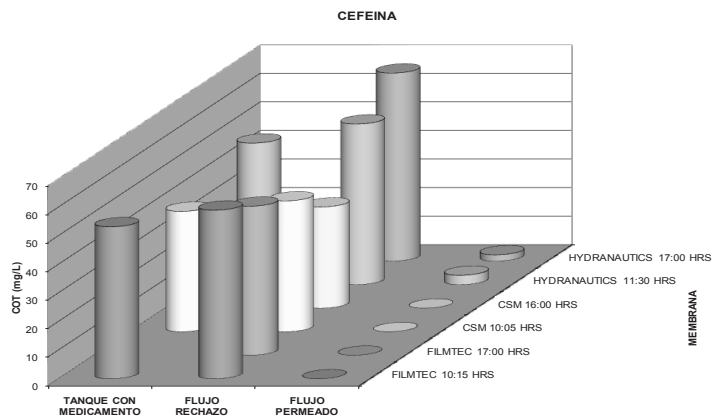


Figura 5 Comportamiento de las membranas para remover Cafeína y Ácido Acetilsalicílico.

Pruebas en campo.

Para llevar las pruebas de tratabilidad en campo se eligió el manantial “Cerro Colorado” ya que la concentración de sólidos disueltos totales es casi la misma que el promedio ponderado (de caudal y concentración) de 18 fuentes muestreadas en la zona. El tren de tratamiento consistió en filtración en antracita y arena, seguidos de la adición de antiincrustante y la nanofiltración.

La planta de nanofiltración es de dos etapas, opera con una recuperación promedio de 58%, el flujo del permeado es de 1 L/s. el flujo específico de trabajo fue de 25.2 L/m²h. La presión de operación osciló entre 3.9 y 4.6 Kg/cm², esta variabilidad estuvo definida principalmente por la temperatura del agua que presentó una variación de hasta 6 °C entre las 8:00 y las 15:00; esta diferencia de temperatura fue provocada por el almacenamiento del agua filtrada en un tanque de 5 m³ de capacidad (T.R. ≈ 49 min). El diferencial de presión entre la alimentación y el rechazo fue inferior a 10 psi en todo momento, que es una indicación que el pretratamiento fue eficaz para el proceso.

Para el seguimiento del comportamiento del sistema además de las presiones de alimentación y rechazo se optó por algunos parámetros de la fracción mineral: alcalinidad, conductividad, dureza, flúor y sulfatos. En cuanto a la remoción de materia orgánica se utilizó un parámetro surrogado (COT) dada la dificultad de analizar directamente a los contaminantes emergentes. Adicionalmente, se llevó a cabo la determinación de compuestos orgánicos ácidos, neutros y básicos además de volátiles y semivolátiles. La remoción de la fracción mineral fue consistente, para los iones polivalentes (dureza y sulfatos) fue superior al 95%. En el caso de los fluoruros el comportamiento fue más errático, pero siempre se removió más del 75%. En el caso de la conductividad la remoción fue entre 80 y 85%. La figura 6 muestra la eficiencia de remoción de la fracción mineral.

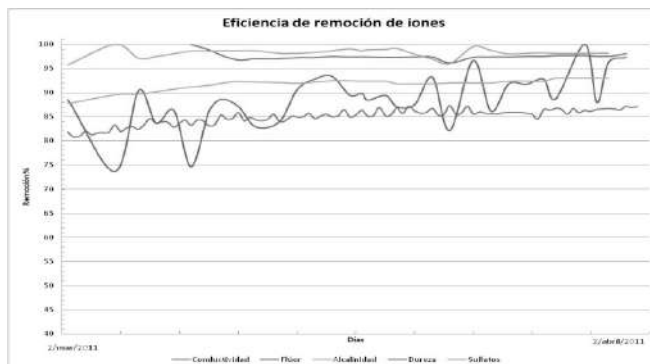


Figura 6 Eficiencia de remoción de la fracción mineral.

En el caso de la materia orgánica la eficiencia de remoción fue variable, en un intervalo muy amplio de 42 a 100%. Esta variabilidad puede ser explicada por que muchos de los compuestos orgánicos encontrados tienen un tamaño molecular menor a los 200 Da., y muchas de ellas son moléculas no polares, por lo que la carga eléctrica de la membrana no puede contribuir al rechazo de tales sustancias. La figura 7 muestra el comportamiento de la remoción de materia orgánica y la tabla 4 muestra los distintos compuestos identificados en la fuente, que son del tipo volátil y semivolátil.

3. Conclusiones

Las membranas de nanofiltración son eficientes para remover sustancias orgánicas del tipo medicamentos, aunque la eficiencia se ve disminuida cuando las moléculas presentes son de bajo peso molecular y no polares, como es el caso de los compuestos volátiles y semivolátiles. En cuanto a la materia mineral, las membranas de nanofiltración elegidas alcanzaron eficiencias de remoción superiores al 95% para los iones polivalentes y el desempeño que mostraron es semejante al indicado por el fabricante (90%). El permeado de la nanofiltración obtenido en el manantial Cerro Colorado satisface las características del agua para uso y consumo humano tal como lo establece la NOM-127-SSA1-1994 (modificación del 2000).

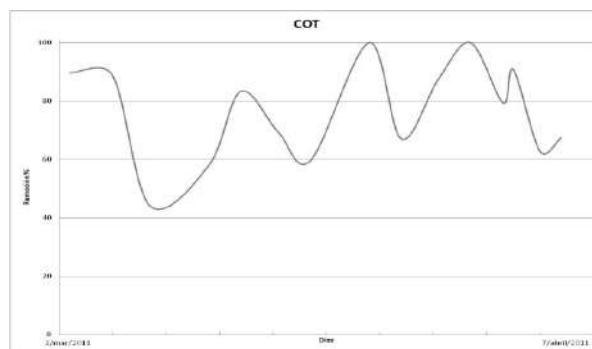


Figura 7 Eficiencia de remoción de Carbono Orgánico Total.

Tabla 4 Compuestos volátiles y semivolátiles identificados en el manantial Cerro Colorado.

| No. CAS | Compuesto Orgánico Volátil | Peso molecular |
|------------|----------------------------|----------------|
| 67-66-3 | Cloroformo | 119.38 |
| 75-83-2 | 2,2 Dimetilbutano | 86.18 |
| 78-87-5 | 1,2 Dicloropropano | 112.99 |
| 79-00-5 | 1,1,2 Tricloroetano | 133.42 |
| 79-34-5 | 1,1,2,2, Tetracloroetano | 133.42 |
| 106-42-3 | p-Xileno | 167.85 |
| 107-06-2 | 1,2 Dicloroetano | 98.96 |
| 3518-65-8 | Clorometanosulfonilcloruro | 149 |
| 38585-79-4 | 1-Bromo-2,3-diclorobutano | 232.62 |

4. Bibliografía

Bellona, C. Drewes, J. E. (2005) The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *Journal of Membrane Science* 249 (1-2): 227-234.

Diario Oficial de la Federación. 28 de agosto de 2009. Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea, Acuífero (1310) Valle del Mezquital, Estado de Hidalgo.

Drewes, J.E. Bellona, C. Luna, J. Hoppe, C. Amy, G. Filteau, G. Oelker, G. Lee, N. Bender, J. Nagel, R. (2005) Can nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes replace RO for the removal of organic micropollutants, nutrients and bulk organic carbon? – A pilot-scale investigation. *WEFTEC* 2005: 7428-7440.

Kim, S. D. Cho, J. Kim, I. S. Vanderford, B. J. Snyder, S. A. (2007) Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters. *Water Research* 41(5): 1013-1021.

Kimura, K. Amy, G. Drewes, J. Herberer, T. Kim T.U. Watanabe, Y. (2003) Rejection of organic micropollutants (disinfection by products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* 227: 113-121.

Kimura, K. Toshima, S. Amy, G. Watanabe, Y. (2004) Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. *Journal of Membrane Science* 245: 71-78.

Kiso, Y. Nishimura, Y. Kitao, T. Nishimura, K. (2000) Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 171: 229-237.

Koyuncu, I. Arikan, O. A. Wiesner, M. R. Rice, C. (2008) Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 309: 94-101.

Nghiem, L.D. Schäfer, A.I. Elimelech, M. (2004) Removal of Natural Hormones by Nanofiltration Membranes: Measurement, Modeling, and Mechanisms. *Environmental Science Technology*, 38(6): 1888-1896.

Park, C. Jang, H. Yoon, Y. Hong, S. Jung, J. Chung, Y. (2007) Removal characteristics of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by NF membranes. In: 4th IWA International Membrane Conference, Membranes for Water and Wastewater Treatment, Harrogate, UK.

Radjenović, J. Petrović, M. Ventura, F. Barceló, D. (2008) Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research* 42: 3601-3610.

Unión Europea. (2004) POSEIDON Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. Detailed report. pp. 28. <http://poseidon.bafg.de/servlet/is/2888/Final-Report-POSEIDON-May2006.pdf?command=downloadContent&filename=Final-Report-POSEIDON-May2006.pdf>

Xu, P. Drewes, J. E. Bellona, C. Amy, G. Kim T.-U. Adam, M. Heberer, T. (2005) Rejection of Emerging Organic Micropollutants in Nanofiltration-Reverse Osmosis Membrane Applications. *Water Environment Research* 77(1): 40-48.

Yoon, Y. Westerhoff, P. Snyder, S.A., Wert, E. C. Yoon, J. (2006) Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* 2002: 16-23.

Zhang, Y. Causserand, C. Aimar, P. Cravedi, J.P. (2006) Removal of bisphenol A by nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water Research* 40: 3793-3799.

Tratamiento de fármacos veterinarios de la industria porcícola

L. García Sánchez¹ y M.A. Garzón Zúñiga²

¹Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Facultad de Ingeniería Campus Morelos. Jiutepec, Morelos. México. lilian_gs11@hotmail.com

²Instituto Mexicano de Tecnología del agua (IMTA). Jiutepec, Morelos. México. mgarzon@tlaloc.imta.mx

Resumen. La razón por la cual los farmacéuticos son de interés en el tratamiento de aguas residuales es porque son desarrollados con la intención de realizar un efecto biológico por lo que son persistentes a fin de evitar que la sustancia se inactive antes de tener un efecto curativo, tendiendo así a bioacumularse y provocar efectos nocivos cuando son descargados en ecosistemas acuáticos y terrestres. Este estudio describe los resultados preliminares obtenidos sobre el tratamiento anaerobio de agua residual de la industria porcina con presencia del antibiótico tilosina. Se encontró que el digestor anaerobio mixto (alimentado con agua residual de la industria porcina sin separación de sólidos y líquidos), utilizado para aclimatar biomasa en ausencia de tilosina presentó una eficiencia de remoción de 75% de la DQOt y de 62% de la DQOs, la actividad metanogénica anaerobia (AME) encontrada para el lodo fue 0.16 g DQO.d⁻¹.g SSV⁻¹. En las pruebas de AME con tilosina y biomasa aclimatada al tratamiento de agua residual porcina se observó una disminución en la producción de metano en un 80% o más a concentraciones entre 0.5 y 400 mg.L⁻¹.

Palabras clave. Agua residual porcina

1. Antecedentes

Actualmente ha surgido una gran preocupación e interés sobre el estudio de contaminantes emergentes, los cuales se definen como productos químicos descubiertos en el agua que no habían sido detectados previamente o se detectan a niveles diferentes a lo esperado, cuyo origen, frecuencia de detección y riesgo a la salud humana y al medio no son conocidos (EPA, 2011), como es el caso de los compuestos disruptores endocrinos (CDE), los farmacéuticos y los productos del cuidado personal (PPCP), los cuales están presentes en las aguas residuales municipales e industriales. Las sustancias farmacéuticas y los productos del cuidado personal han sido reconocidos como una clase importante de contaminantes orgánicos debido a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales permiten su persistencia y bioacumulación en el medio ambiente provocando efectos negativos en ecosistemas acuáticos y terrestres en concentraciones tan bajas como ng.L⁻¹.

A partir de la década de 1990 comenzaron a reportarse investigaciones enfocadas en la liberación, el destino y las consecuencias de tales compuestos en el medio ambiente (Halling-Sørensen et al., 1998; Hirsch et al., 1999). Desde entonces muchos estudios se han desarrollado y han reportado un gran número de fármacos tales como antiinflamatorios, analgésicos, β -bloqueadores, reguladores de lípidos, antibióticos, antiepilépticos y estrógenos a concentraciones promedio menor a 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual, agua superficial y subterránea y agua potable indicando esto su baja degradación en una PTAR, además de otras matrices ambientales como sedimento y lodo, teniendo como fuente principal de su presencia en el medio

ambiente las casas habitación, las plantas de tratamiento de agua residual, los hospitales, las unidades industriales y las granjas de animales, además su persistencia en el medio ambiente es mayor a un año en el caso de fármacos como la eritromicina, ciclofosfamida, naproxeno y sulfametoxazol, así como de varios años para otros como el ácido clofíbrico, por lo que pueden acumularse alcanzando niveles biológicamente activos.

Antibióticos

La presencia e impacto biológico de los antibióticos activos en el medio ambiente es un problema emergente (Daughton y Jones-Lepp, 2001; Kümmerer, 2001), la preocupación sobre su liberación en el medio ambiente está relacionada principalmente con el potencial para el desarrollo de resistencia bacteriana (Gofí-Urriza et al., 2000; Guardabassi et al., 2002) ya que los residuos de antibióticos pueden ser directamente tóxicos a los microorganismos (Halling-Sørensen, 2000). En muchos países existe información ineficiente acerca del uso de antibióticos por lo que son usados comúnmente en cantidades mayores a las apropiadas (Holmstrom et al., 2003), tal es el caso de México.

Antibióticos veterinarios

Aproximadamente 2.5 millones de kilogramos de antibióticos por año son usados en ganado en los Estados Unidos (Kolpin et al., 2002). De esta cantidad, cerca del 10% es usado para tratar infecciones activas, mientras el 90% restante es usado como promotor del crecimiento y cuidado profiláctico. Los promotores del crecimiento usan dosis bajas de antibióticos que pueden conducir a una mayor resistencia bacteriana que dosis más altas usadas terapéuticamente (McGeer, 1998). Uno de los antibióticos veterinarios más utilizados a nivel mundial es la tilosina, la cual está regulada en Estados Unidos por la FDA, en Europa por la Unión Europea (Alatrache et al., 2010) y en México por la SAGARPA (SAGARPA, 2004) para su uso en ganado porcino.

En el año 2000, en Estados Unidos se reportó que el antibiótico más utilizado en granjas porcinas (92% de las granjas) fue la tilosina (USDA, 2002) alcanzando ventas anuales entre 2 y 2.5 millones de kilogramos. Más del 70% de la tilosina es excretada en heces y orina de animales en forma del compuesto padre (tilosina A) principalmente (Feinman y Matheson, 1978; Belkheiri et al., 2010; Arikian et al., 2009; Monforts, 1999) o en sus metabolitos también llamados compuestos relacionados (Sieck et al., 1978). En Korea se encuentra clasificada como uno de los 20 ingredientes activos de los antibióticos veterinarios de mayor preocupación ambiental (Seo et al., 2007). Se han realizado pocas investigaciones a nivel laboratorio sobre el efecto de la tilosina en microorganismos presentes en sistemas de tratamiento anaerobio y además, éstas son contradictorias pues se han descrito efectos desde insignificantes (Masse et al., 2000; Chelliapan et al., 2006) hasta inhibición considerable (Sanz et al., 1996; Lotfin et al., 2005). En México no se tienen documentados estudios sobre la tilosina, sin embargo, este antibiótico es de extenso uso entre los productores porcinos del país.

Situación de la industria porcícola en México

En México la industria porcina creció un 28% en los últimos 10 años produciendo en 2003 más de 14 millones de cabezas de ganado. La producción principal se concentra en tres zonas: Yucatán en el sureste; Michoacán, Guanajuato y Jalisco en el centro y; Sonora en el noroeste. En estos lugares la producción es intensiva y la tierra no es suficiente para realizar prácticas de aplicación de estiércol como fertilizante sin que ésta se vea afectada de manera negativa, es decir, existe un exceso de residuos producidos en las granjas porcícolas del país.

En México hasta hace poco tiempo, el 38% del agua generada en las granjas porcinas era liberada al medio ambiente sin tratamiento previo (De Victorica y Galván, 2005), lo que provoca contaminación en los mantos freáticos y en las aguas superficiales. Además, hasta hace poco tiempo, cuando se contaba con un “sistema de tratamiento”, por lo general, era incompleto y estaba enfocado principalmente hacia la remoción de sólidos por sedimentación en fosas o lagunas (sin impermeabilizar) o a la utilización de diferentes tipos de tamices, lo que proporcionaba eficiencias muy variables y generalmente bajas, generando así problemas de contaminación del entorno y de malos olores. Evidentemente esta forma de tratamiento no cumple con las normas, las cuales además, están enfocadas a la obtención de un efluente con baja concentración de DBO₅ y sólidos, mientras que otros contaminantes no son tomados en cuenta.

A partir de un proyecto de investigación conjunto entre el Instituto Mexicano de Tecnología del agua (IMTA) y el Centro de Investigaciones Industriales de Quebec (CRIQ) se realizaron visitas para conocer la situación actual sobre el tratamiento de residuos en las granjas porcinas. Al trabajar con la Asociación Nacional de Porcicultores Mexicanos se pudieron visitar diferentes tipos de granjas tanto por sus objetivos de producción (maternidad, destete, engorda y ciclo completo) como por su capacidad de producción. De las primeras etapas de este estudio se pudo corroborar lo siguiente:

- Existe diferencia en la composición del agua residual porcina de acuerdo al objetivo de producción
- Existe diferencia en la eficiencia del manejo del agua y la producción de agua residual porcina respecto al tamaño de la granja y su localización geográfica
- Existen muchas granjas con producción media y alta (hasta 15,000 cabezas de ganado por año)

A partir de hace algunos años se han instalado en la República Mexicana sistemas de digestión anaerobia mixta en los cuales no existe una separación previa de la fracción sólida, sino que toda el agua residual porcina (heces, orina, agua de lavado, alimento, desechos de suelo y cama) es enviada hacia el sistema con el objetivo de producir biogás. La producción de biogás en estos sistemas tiene dos finalidades:

- Participar en el mercado de bonos de carbono y,
- Producir energía eléctrica para autoconsumo de la granja.

Los digestores anaerobios mixtos (llamados así por el hecho de tratar conjuntamente los residuos sólidos y líquidos) son un tipo de laguna excavada en el terreno e impermeabilizada con liners (lonas plásticas de alta resistencia), las cuales están cubiertas con el mismo material. Estos sistemas son semiestáticos y se caracterizan por altos tiempos de residencia hidráulica. La mayoría de las granjas que han instalado este tipo de sistemas son de ciclo completo y aplican antibióticos para fines de crecimiento, para el cuidado profiláctico y para el tratamiento de enfermedades infecciosas. Prácticamente no existe información sobre la eficiencia del tratamiento de estos sistemas y mucho menos se tiene información del efecto de los antibióticos y de otros posibles inhibidores. Por lo cual, para el caso de México es importante investigar el efecto de la tilosina en los sistemas de digestión anaerobia mixta que actualmente se están implementando y a nivel mundial conocer el efecto de altas concentraciones de este antibiótico en sistemas de tratamiento anaerobio con biomasa aclimatada.

Por ello el objetivo de esa investigación es determinar el efecto de la concentración del antibiótico tilosina sobre la remoción de materia orgánica en un sistema de tratamiento anaerobio que trata residuos mixtos (sólidos y líquidos) de granja porcina.

2. Resultados preliminares

Método cromatográfico

Para medir la concentración de tilosina en el agua residual, se puso a punto una técnica cromatográfica que utiliza un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento (HPLC) en fase reversa Perkin Elmer. La fase móvil consistió en acetonitrilo/acetato de amonio 20mM con un flujo constante de 1.0 mL.min⁻¹. Se realizaron diversas pruebas con el objetivo de determinar las mejores condiciones del cromatógrafo en cuanto a la respuesta en la señal y la separación de los picos del compuesto, para ello se vario la temperatura del horno de la columna, el pH y la longitud de onda, partiendo de lo repostado por Hu et al., (2008). Una vez terminadas las pruebas se encontró que los parámetros de operación óptimos para el HPLC fueron los mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1 Condiciones óptimas del HPLC

| Temperatura del horno | 25°C |
|------------------------------|--------------------------|
| Flujo de fase móvil | 1.0 mL.min ⁻¹ |
| pH de la fase móvil | 6.74 |
| Inyección | 20 µL |
| Longitud de onda | 290 nm |
| Tiempo de corrida | 40 min |

Con los experimentos realizados se comprobó que el tiempo de retención de la tilosina A no fue 26 min como el encontrado por Hu et al., (2008), sino 33.13 min con las condiciones óptimas encontradas. Posteriormente se realizó una curva de calibración para la tilosina (Figura 1)

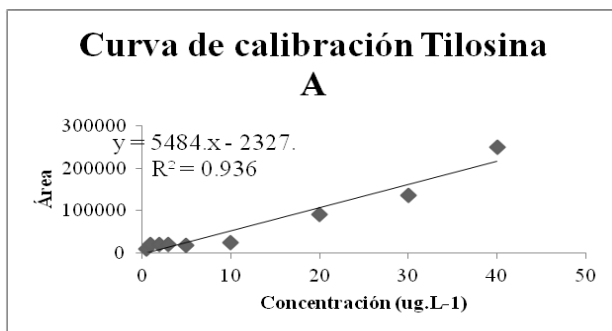


Figura 1 Curva de calibración de la tilosina A

Caracterización físico-química del agua residual porcina

En las granjas porcinas dependiendo de su objetivo (maternidad, destete o producción de lechones y engorda) se generan aguas residuales con diferentes características debido a que el alimento es diferente. En la Tabla 2 se presentan las características físico-químicas encontradas de las aguas residuales porcícolas en sus diferentes etapas de crecimiento de varias zonas del país.

Tabla 2 Características de un agua residual porcícola por etapas

| MUESTRA | SST (mg·L ⁻¹) | DQO (mg·L ⁻¹) | DBO ₅ (mg·L ⁻¹) | NTK (mg·L ⁻¹) | P-Total (mg·L ⁻¹) |
|------------------|------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|----------------------------------|
| Michoacán | | | | | |
| Engorda | 40500 | 35497 | 4700 | 1666 | 97.6 |
| Maternidad | 1130 | 3302 | 2494 | 550 | 28.6 |
| Destete | 16357 | 37833 | 4200 | 1345 | 79.5 |
| Morelos | | | | | |
| Engorda 1 | 25166 | 35680 | 9188 | 1450 | 149 |
| Desarrollo | 11250 | 15920 | 9262 | 1369 | 118.6 |
| Destete | 6250 | 9240 | 7238 | 673 | 72.2 |
| Engorda 2 | 10925 | 19344 | 9613 | 1515 | 76.7 |
| Campeche | | | | | |
| Engorda | 942.5 | 3478 | 995 | 524 | 27.4 |
| Yucatán | | | | | |
| Engorda | 15041 | 25205 | 8459 | 2033 | 180.1 |

A partir de estos resultados se seleccionó el agua residual de la industria porcina de la etapa de engorda como modelo para esta investigación debido a que esta agua no lleva antibióticos, puesto que éstos son administrados a los cerdos en la etapa de destete.

Arranque y operación de un digestor anaerobio mixto

Se operó un digestor anaerobio testigo a escala piloto para el tratamiento de agua residual de la industria porcina sin adición de tilosina con el fin de obtener un inóculo adecuado para la fase experimental de operación de los digestores con antibiótico. El digestor anaerobio fue operado sin mezcla simulando la forma de trabajo de los digestores que recientemente se han instalado en varias granjas del país. El digestor utilizado fue herméticamente sellado, operado a una temperatura constante de 30°C, tiene una capacidad total de 600 L y un volumen útil de 481 L (Figura 2).



Figura 2 Fotografía del digestor anaerobio mixto

Los tiempos de residencia hidráulica utilizados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Tiempos de residencia del digestor anaerobio testigo

| Periodo | TRH (d) | Q (L.d ⁻¹) | Tiempo de duración (d) |
|---------|---------|------------------------|------------------------|
| 1 | 40 | 12 | 153 |
| 2 | 30 | 16 | 163 |
| 3 | 60 | 8 | 176 |

En cuanto a la remoción de materia orgánica (Figura 3) observamos que durante la etapa experimental correspondiente a los tres diferentes tiempos de residencia hidráulica se presentan fluctuaciones tanto en el influente como en el efluente, esto se debe a las variaciones de carga del agua de la granja lo que repercute en la calidad del efluente. Gran parte de estas variaciones se da por la diferencia en la concentración de sólidos en el influente.

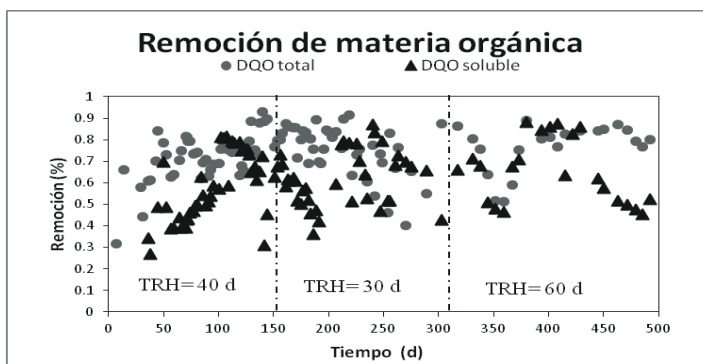


Figura 3 Comportamiento de la materia orgánica en el digestor anaerobio testigo

En la Tabla 4 se presenta un resumen de los valores promedio obtenidos en las diferentes etapas de operación del sistema.

Tabla 4 Resumen resultados materia orgánica digestor testigo

| TRH (d) | Tiempo de duración (d) | DQO _{total} promedio influente (mg/L) | DQO _{soluble} promedio influente (mg/L) | DQO _{total} promedio efluente (mg/L) | DQO _{soluble} promedio efluente (mg/L) | % Remoción DQO _{total} | % Remoción DQO _{soluble} |
|---------|------------------------|--|--|---|---|---------------------------------|-----------------------------------|
| 40 | 153 | 26450 | 7540 | 6261 | 2861 | 75 | 59 |
| 30 | 163 | 29601 | 6949 | 6259 | 2871 | 75 | 62 |
| 60 | 176 | 35049 | 12694 | 6288 | 2837 | 77 | 65 |

Podemos observar que a pesar de que el sistema no se encuentra completamente mezclado la eficiencia no disminuye, pues se obtienen valores de remoción de DQO superiores a los reportados en otros experimentos con TRH menores (Chao, 2008) y con un agua porcina real cuya concentración de DQO total y soluble se asemeja a las

encontradas en otros estudios tanto en México como en otros países (Escalante y Alarcón, 2002; Bonmati et al, 2001).

Pruebas de actividad metanogénica específica (AME)

Se realizaron las pruebas de actividad metanogénica específica de acuerdo a la metodología propuesta por Souto et al., (2010), las pruebas se realizaron por triplicado para diferentes concentraciones de antibiótico. Se evaluó la actividad metanogénica específica a altas concentraciones de tilosina (Experimento 1: 0.5-1000 mg.L⁻¹) y a bajas concentraciones de tilosina (Experimento 2: 0.01-1 mg.L⁻¹), esto debido a que en un principio se querían verificar los resultados reportados por Shimada et al.,(2008) quienes encontraron que altas concentraciones de tilosina (167 mg.L⁻¹) inhiben la producción de metano, mientras que bajas concentraciones del antibiótico (1.687 mg.L⁻¹) no inhiben la producción de metano. El inóculo utilizado proviene del digestor anaerobio que funciona como testigo. Los resultados del metano generado para altas concentraciones de tilosina en las pruebas de AME se muestran en las gráficas de la Figura 4.

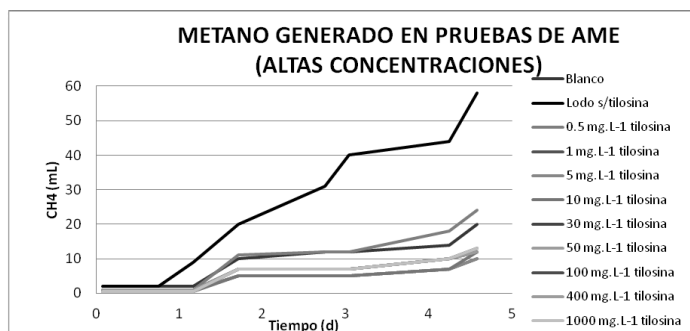


Figura 4 Metano generado en pruebas de AME (altas concentraciones de tilosina)

Se puede observar en las gráficas claramente que la presencia de la tilosina inhibe la generación de metano, puesto que después de 4 días de medición el lodo sin adición de antibiótico ha generado casi 60 mL de metano, mientras que el resto de las muestras presenta producciones de metano menores al blanco, el que no tiene ni fuente de carbono ni lodo. La AME obtenida para el lodo sin adición de antibiótico (únicamente con fuente de carbono) fue 0.16 g DQO.d⁻¹.g SSV⁻¹, lo que concuerda con los valores reportado por López et al., (2010) quienes reportan valores de AME para un digestor anaerobio es de 0.02 a 0.2 DQO.d⁻¹.g SSV⁻¹. Los resultados obtenidos en las pruebas de AME a bajas concentraciones de tilosina se presentan en la Figura 5.

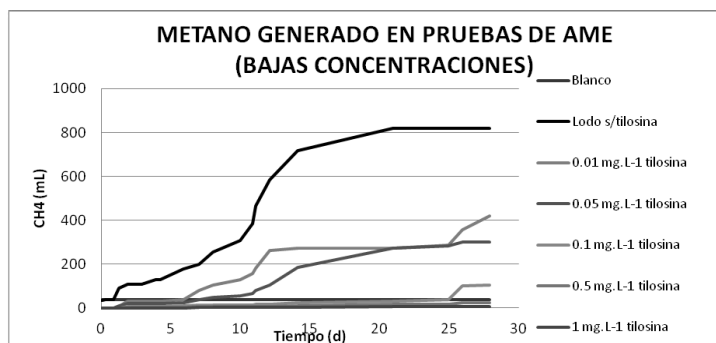


Figura 5 Metano generado en pruebas de AME (bajas concentraciones de tilosina)

Podemos observar que la presencia de tilosina aún a bajas concentraciones inhibe de forma significativa la generación de metano, puesto que a la concentración más baja estudiada (0.01 mg.L^{-1}) la inhibición alcanza un 62% después de 14 días de estudio (máxima producción de metano de acuerdo a la cantidad de DQO alimentada). Concentraciones superiores a 0.05 mg.L^{-1} de tilosina presentan una inhibición superior al 94%. Podemos observar que después de 20 días la generación de metano es nula en casi todos los experimentos y en la muestra sin tilosina ya se ha terminado la producción de metano de acuerdo a la DQO adicionada, lo que probablemente ocurre es que a pesar de que pudo haberse degradado la tilosina en los sistemas en ese periodo de tiempo (tiempo de vida media en estiércol porcino= 2 d, (Loke et al., 2000) afecto al lodo anaerobio de tal manera que ya no hubo recuperación de la biomasa por lo que no hay generación de metano.

3. Conclusiones

Se observó que un digestor anaerobio de tipo estático operado a 30°C y con un $\text{TRH} \geq 30$ d presentó una eficiencia de remoción de 75% de la DQOt y de 62% de la DQOs. Por otra parte se midió la actividad metanogénica (AME) del lodo anaerobio creciendo en este sistema. La AME obtenida fue igual a $0.16 \text{ g DQO.d}^{-1}.\text{g SSV}^{-1}$, valor que concuerda con los valores reportados en la bibliografía. Finalmente, se determinó que la tilosina afectó la producción de metano en un 80% o más a concentraciones entre 0.5 y 400 mg.L^{-1} e incluso a muy bajas concentraciones presentó un efecto sobre la producción de metano, ya que a valores entre 0.01 y 0.05 mg.L^{-1} la producción de metano se redujo entre 50 y 60%. Se recomienda verificar que el efecto de inhibición de la tilosina no se encuentre asociado a un efecto sinérgico por la presencia de otros compuestos inhibitorios del agua residual porcina, en particular por la altas concentraciones de nitrógeno.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico para la realización del presente trabajo al Instituto Mexicano de Tecnología del agua (IMTA), al Centro de Investigaciones Industriales de Quebec (CRIQ) de Canadá y a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Universidad Politécnica de Morelos (UPEMOR) por el apoyo para el uso de laboratorios y equipo.

4. Bibliografía

- Alatrache A., Laoufi N., Pons M., Van Deik J. and Zahraa O. (2010). Abatement in water by photocatalytic process. *Water Science and Technology*. 62 (2): 435-441
- Arikan O., Mulbry W., Ingram D. and Millner P. Minimally Tylosin (2009). Managed composting of beef manure at the pilot scale: Effect of manure pile construction on pile temperature profiles and on the fate of oxytetracycline and chlortetracycline. *Bioresource Technology*. 100: 4447-4453
- Belkheiri D., Fourcade F., Geneste F., Floner D. and Amrane A. (2010). Combined electrochemical and biological treatment for tetracycline and tylosin removal. *Journal of Biotechnology*. 150S: S1-S576
- Bonmati A., Flotats X., Mateu L., Campos E. (2001). Study of thermal hydrolysis as a pretreatment to mesophilic anaerobic digestion of pig slurry. *Water Science Technology*. 44 (4): 109-116.
- Chao R., Sosa R., Pérez A. y Cruz E. (2008). A study on pig wastewater treatment with low cost biodegesters. *Livestock research for Rural Development*. 20 (9).
- Chelliapan S., Wilby T. and Sallis P. (2006). Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water Research*. 40: 507-516.
- Daughton C. and Jones-Lepp T. (2001). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Scientific and regulatory issues. ACS Symposium series. American Chemical Society. Washington, D.C.
- De Victorica A. J. y Galván G. M. (2005). Tratamiento y aprovechamiento de aguas residuales de granjas porcinas. Primera etapa. Consulta a redes internacionales. Dirección electrónica: http://proyectos.iingen.unam.mx/Proyectos_2005_2006/07/7.2.5.pdf
- EPA, (2011). Environmental Protection Agency Consulta a redes internacionales. Dirección electrónica: www.epa.gov
- Escalante E. V. y Alarcón H.D. (2002). Tratamiento de efluentes porcícolos en granjas de traspatio. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. AIDIS. Memorias del Congreso. México, D. F. FEMISCA.1-7.
- Feinman S., Matheson J. Draft (1978). Environmental impact statement subtherapeutic antibacterial agents in animal feeds. Bureau of Veterinary Medicine Food and Drug Administration. Rockville, M.D. USA.
- Goñi-Urriza M., Pineau L., Capdepuy M., Roques C., Caumette P. and Quentin C. (2000). Antimicrobial resistance of mesophilic *Aeromonas spp* isolated from two European rivers. *Journal of Microbial Chemotherapy*. 46: 297-301.
- Guardabassi L., Wong D. and Dalsgaard A. (2002). The effects of tertiary wastewater treatment on the prevalence of antimicrobial resistant bacteria. *Water Research*. 36: 1955-1964.
- Halling-Sørensen B. (2000). Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming. *Chemosphere*. 40: 731-739.
- Halling-Sørensen B., Nielsen S., Lanzky P., Ingerslev F., Lützholt H. and Jørgensen S. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review. *Chemosphere*. 36: 357-394.
- Hirsch R., Ternes T. A., Haberer K. and Kratz K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*. 225: 109-118.
- Holmstrom K., Graslund S., Wahlstrom A., Pongshompoo S., Bengtsson B. and Kautsky N. (2003). Antibiotic use in shrimp farming and implications for environmental impacts and human health. *International Journal of Food Science and Technology*. 38: 255-266
- Hu D., Fulton B., Henderson K. and Coats J. (2008). Identification of tylosin photoreaction products and comparison of ELISA and HPLC methods for their detection in water. *Environmental Science and Technology*. 42: 2982-2987.

Kolpin D., Furlong E., Meyer M., Thurman M., Zaugg S., Barber L. and Buxton H. (2002). Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science and Technology*. 36 (6): 1202-1211.

Kümmerer K. (2001). *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, fate, effects and risk*. 1st edition. Germany. 521 p.

Loke M., Ingerslev F., Halling-Sørensen B. and Tjørnelund J. Stability of tylosin . (2000). A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*. 40: 759-765

López M., Villa P. y Escobedo R. (2010). Estudio del comportamiento de reactores anaerobios de residuos sólidos a través de ensayos microbiológicos.

Lotfin K. A., Henny C., Adams C. D., Surampali R. and Mormile M. R. (2005). Inhibition of microbial metabolism in anaerobic lagoons by selected sulfonamides, tetracyclines, lincomycin and tylosin tartrate. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 24 (4): 782-788.

Massé D., Lu D., Masse L. and Droste R. (2000). Effect of antibiotics on psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*. 75: 205-211.

McGeer A. (1998). Agricultural antibiotics and resistance in human pathogens: Villain or scapegoat? *Canadian Medical Association Journal*. 159 (9): 1119-1120.

Montforts M. (1999). Environmental risk assessment for veterinary medicinal products. Part 1. Other than GMO- containing and immunological products. RIVM report 601300 001, N120. National Institute of Public Health and the Environment. Bilthoven

SAGARPA, (2004). Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Manual de buenas prácticas de producción en granjas porcícolas. México. 87.

Sanz J.L., Rodríguez N. and Amils R. (1996). The action of antibiotics on the anaerobic digestion process. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 46 (5-6):587-592.

Seo Y., Choi J., Kim S., Min H. and Jung Y. (2007). Prioritizing environmental risks of veterinary antibiotics based on the use and the potencial to reach environment. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*. 40 (1): 43-50.

Shimada T., Zilles J., Morgenroth E. y Raskin L. (2008). Inhibitory effects of the macrolide antimicrobial tylosin on anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*. 101 (1): 73- 82.

Sieck R., Graper L., Giera D., Herberg R., Hamill R. C Tylosin (1978). Tissue residue study in swine. Unpublished report dated November 1978 from Agricultural Biochemistry, Lilly Research Laboratories, Greenfield, Indiana. Consulta a redes internacionales. Dirección electronic: <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v29je08.htm>

Souto T., Aquino S., Silva S. y Chernicharo C. (2010). Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. *Biodegradation*. 21: 411-424.

USDA, (2002). United States Department of Agriculture Preventive Practices in Swine: Administration of Iron and Antibiotics. U.S. Department of Agriculture: Fort Collins, Colorado.

Remoción de Bisfenol-A con un bioreactor de membrana sumergida

B. Seyhi¹, P. Droqui¹, G. Buelna², P. Gortáres Moroyoqui³

¹ Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau Terre et Environnement), Université du Québec, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, [brahima.seyhi @ ete.inrs.ca](mailto:brahima.seyhi@ete.inrs.ca); patrick.droqui@ete.inrs.ca

² Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ), Québec, QC, Canada, G1P 4C7, gerardo.buelna@criq.qc.ca

³ Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON), Ciudad Obregón, México, pablo.gortares@itson.edu.mx

Resumen. La remoción de Bisfenol-A (BFA) se investigó a escala de laboratorio utilizando un bioreactor de membrana sumergida (BRMS). La eficiencia del BRMS, en términos de remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), permaneció constante y alcanzó un 99% cuando la concentración de BFA se mantuvo entre 1.0 y 5.0 mg/L. En contraste, la remoción de DQO varió de 81 a 94% cuando se utilizó un sistema de lodos activados convencional (SLAC). El BFA es tóxico para la biomasa a concentraciones mayores a 5 mg/L.

Palabras clave: Bioreactor de membrana, efluente sintético, Bisfenol-A, contaminantes estrogénicos, disruptores endócrinos.

1. Introducción

Los efluentes tratados descargados por las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales contienen aún contaminantes orgánicos (DQO, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), sólidos suspendidos totales (SST), compuestos disruptores endócrinos, entre otros), inorgánicos (fósforo, nitrógeno amoniacal, nitritos, nitratos y metales principalmente) y microbianos (bacterias, virus y parásitos entre otros). Estos contaminantes son responsables de la contaminación de aguas superficiales y subterráneas (aumento de la DQO, los colorantes y la eutrofización de los cuerpos de agua. La detección de compuestos orgánicos tóxicos llamados compuestos disruptores endócrinos (CDE) en aguas residuales y su comportamiento en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) constituye un nuevo problema ambiental que afecta los ecosistemas acuáticos y la salud pública.

Los CDE son sustancias exógenas que alteran el funcionamiento normal del sistema endócrino y consecuentemente causan efectos adversos en organismos, o en su progenie (1,2). Los CDE representan un bajo porcentaje de la DQO total presente en las aguas residuales (menos del 1 %), sin embargo su presencia debe considerarse seriamente debido a su potencial tóxico para los humanos (cáncer de cerebro, afectación del sistema inmune y reproductivo, entre otros) y para las especies acuáticas (feminización, toxicidad para peces e invertebrados, principalmente) (3-6). Estos compuestos incluyen alquil fenoles, como el BFA, el cuál es utilizado en la industria química para obtener resinas epóxicas, plásticos policarbonados y sellantes dentales, por lo que esta molécula se encuentra frecuentemente presente en los efluentes de las PTAR. El BFA ha sido detectado en

efluentes de aguas residuales municipales en niveles que varían de 0.16 a 0.36 $\mu\text{g/L}$. En los lodos producidos en las PTAR municipales se han detectado concentraciones en el rango de 0.0337 a 36.7 $\mu\text{g/g}$ en Canadá (7), 30 a 330 $\mu\text{g/g}$ en Alemania (8) y 28.3 $\mu\text{g/g}$ en China (9). Esto indica que el BPA no es completamente eliminado durante el tratamiento del agua residual y que las PTAR generan cantidades significativas de BFA.

A pesar que los efectos endócrinos a bajas concentraciones de BFA no están claramente establecidos, publicaciones recientes muestran que concentraciones de BFA inferiores a 1 g/l tienen efectos adversos sobre los ecosistemas acuáticos [10,11]. Como estos compuestos son estables y difíciles de oxidar mediante métodos biológicos tradicionales, su degradación requiere de otras alternativas de tratamientos. Los BRMS constituyen una interesante alternativa tecnológica para el tratamiento y el re-uso de las aguas residuales. Esta tecnología permite acoplar el proceso de lodos activados con una membrana filtrante, lo que conduce a concentraciones de biomasa en el bioreactor superiores a las observadas en el proceso convencional de lodos activados. El objetivo de este trabajo es el de presentar algunos resultados relativos al efecto de la concentración del BFA sobre la eficiencia de tratamiento de un BRMS.

2. Metodología

La unidad experimental utilizada en el laboratorio es presentada en la figura 1. El BRMS cuenta con una membrana de fibra porosa de 0,04 μm de diámetro de poro nominal y de 0,047 m^2 de superficie filtrante. El tiempo de retención hidráulica (TRH) fue de 6 h. El BRMS fue inoculado con lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales urbanas de Victoriaville (Quebec, Canadá). La concentración inicial sólidos suspendidos volátiles (SSV) en el bioreactor fue de 1,5 g/L, y esta fue aumentada gradualmente a 14 g/L, gracias a la membrana de filtración, la aireación y la alimentación con un efluente sintético (ES). La eficiencia de tratamiento del BRMS fue comparada a la de un sistema de lodos activados convencional (SLAC) operado en las mismas condiciones (TRH, carga volumétrica, carga hidráulica). Las eficiencias de tratamiento se evaluaron mediante el análisis de la DQO y del BFA a la entrada, a la salida y en el licor mixto de las unidades experimentales.

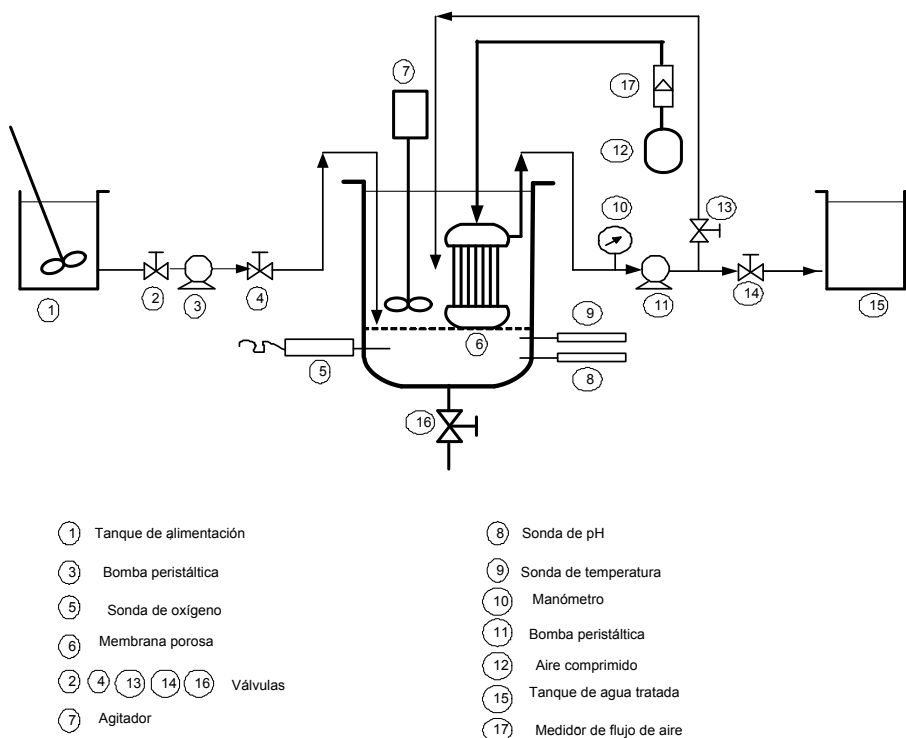


Figura 1 Diagrama de flujo del BRMS piloto

3. Resultados

3.1 Influencia de la concentración del BFA sobre la remoción de la DQO

La concentración de BFA en el efluente se incrementó de 1.0 a 5.0 mg/L y posteriormente de 5.0 a 15.0 mg/L. La concentración de DQO se mantuvo alrededor de 1000 mg/L. En la figura 2, se puede observar la eficiencia del BRMS en términos de la remoción de la DQO, la cual fue de 99% cuando la concentración de BFA se mantuvo entre 1.0 y 5.0 mg/L. Comparativamente, la remoción de DQO varió de 81 a 94% cuando se utilizó un sistema de lodos activados convencional. Por otro lado, cuando la concentración de BFA fue superior a 5.0 mg/L, la eficiencia de ambos sistemas disminuyó en términos de remoción de la DQO. En efecto, la toxicidad del BFA inhibió la actividad bacteriana y altas concentraciones de DQO (mayor de 30 mg/L) fueron determinadas en el efluente tratado. También se detectó una reducción de la concentración de biomasa medida en términos de SSV. El límite de toxicidad (21.6 g BFA/m³/d o 1.52 g BFA/Kg SSV/d) determinado para el BRMS fue superior al del sistema de lodos activados convencional (2.5 g BFA/m³/d o 0.29 g BFA/Kg SSV/d).

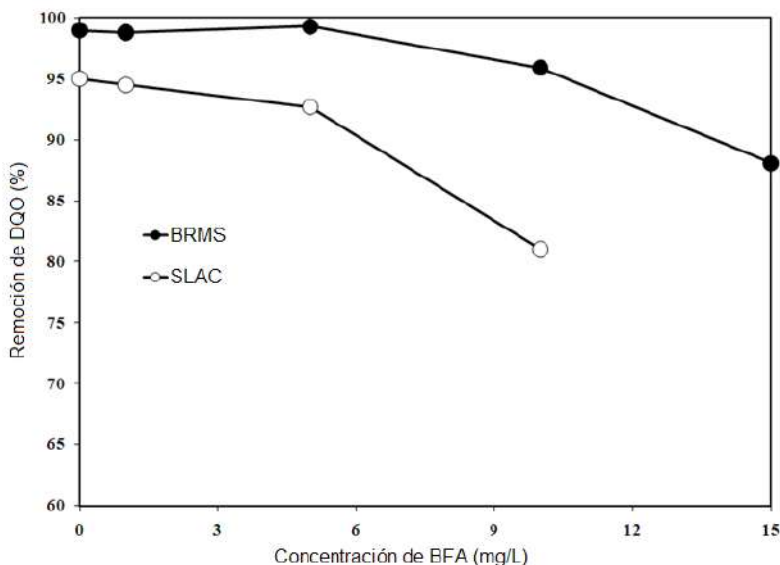


Figura 2 Efecto de la concentración de BFA en un efluente sintético sobre la remoción de DQO utilizando un BRMS y un SLAC; $[DQO]_i = 1000 \text{ mg/L}$; $TRH = 6 \text{ h}$.

3.2 Remoción de BFA en un BRMS

Una vez que el límite de toxicidad fue determinado, la concentración de BFA se mantuvo alrededor de 1.0 mg/L en el efluente sintético, durante un periodo de 330 días. La degradación promedio de BFA alcanzada fue 99% y la concentración residual a la salida del BRMS vario de 0.0023 a 0.0126 mg /L. Asimismo, la concentración de BFA en el licor mixto permaneció baja (0.017 a 0.004 mg/L), indicando que el BFA no se acumuló en el BRMS, sino que fue oxidado por las bacterias (la tabla 1 muestra datos al respecto).

Tabla 1 Concentración de BFA en el licor mixto, a la entrada y a la salida del BRMS (Concentración inicial de DQO= 1000 mg/L; $TRH = 6 \text{ h}$)

| Concentración de BFA a la entrada (mg/L) | Concentración de BFA en el licor mixto (mg/L) | Concentración de BFA a la salida (mg/L) |
|--|---|---|
| 0.6292 | 0.0040 | 0.0023 |
| 1.1626 | 0.0110 | 0.0098 |
| 0.9331 | 0.0170 | 0.0050 |

4. Conclusiones

Este estudio demostró que un bioreactor de membrana sumergida (BRMS) puede remover más del 99% de BFA y de DQO. La remoción de DQO permaneció constante y alcanzó 99% cuando la concentración de BFA vario 1.0 a 5.0 mg/L. Sin embargo, concentraciones de BFA superiores a 5.0 mg/L resultaron tóxicas para la biomasa y la eficiencia de remoción de la DQO disminuyó. Una concentración de DQO residual superior a 30 mg/L se encontró en el efluente tratado.

5. Bibliografia

- S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause and M. Dezotti, (2007) Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Hazard. Mater.* 149 pp. 631-642.
- A.L. Lister and G.J. Van Der Kraak, (2001) Endocrine disruption: why is it so complicated?, *Water Qual. Res. J. Can.* 36, pp. 175-190
- M. Auriol, Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams and R.Y. Surampalli, (2006) Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge, *Proc. Biochem.* 41, pp. 525-539,
- C. Baronti, R. Curini, G. D'ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili and R. Samperi, (2000) Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river, *Water. Environ. Sci. Technol.* 34, pp. 5059-5066
- C. Desbro, E. Routledge, C. Brighty, J.P. Sumpter and M. Waldock, (1998) Identification of estrogenic chemicals in STW effluent, Chemical fractionation and in vitro biological screening, *Environ. Sci. Technol.* 32, pp. 1549-1558
- C.H. Huang and D.L. Sedlak, (2001) Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry, *Environ. Toxicol. Chem.* 20, pp. 133-139
- W. Korner, U. Bolz, W. Submuth, G. Hiller, W. Shuller, V. Hanf and H. Hagenmaier, (2000) Input /outputbalance of estrogenic active compounds in major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 20, pp. 1131-1143
- H.B. Lee and T.E. Peart, Bisphenol (2000) A contamination in Canadian municipal and industrial wastewater and sludge samples, *Water Qual. Res. J. Can.* 35(2), pp. 283-298
- R.J.W. Meesters and H.F. Schroder, (2002) Simultaneous determination of 4-nonylphenol and bisphenol A in sewage sludge, *Anal. Chem.* 74(14), pp. 3566-3574
- M. Gehring, L. Tennhardt, D. Vogel, D. Weltin and B. Bilitewski, (2002) Sources of bisphenol A in wastewater and sewage sludge. In: *Proceedings of the 2002 AWWA Endocrine Disruptors & the Water Industry Symposium*, Cincinnati, Ohio, USA, April 18-20
- J. Oehlmann, U. Schulte-Oehlmann, M. Tillmann and B. Markert, (2000) Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: Gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xenoestrogens, *Ecotoxicol.* 9, pp. 383-397

Problemática ambiental del Valle del Yaqui y remoción de plaguicidas con filtros adsorbentes

D. Quintana Loya¹, P. Gortáres Moroyoqui¹, P. Drogui², M. I. Estrada Alvarado¹

¹ Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON) Ciudad Obregón, México.
david.quintana@itson.edu.mx; pablo.gortares@itson.edu.mx;
maria.estarda@itson.edu.mx

² INRS-Eau Terre et Environnement, Québec, G1K 9A9, Canadá.
patrick.drogui@ete.inrs.ca

Resumen. El problema del agua se centra, tanto en la cantidad como en la calidad del líquido disponible, por lo que la descarga de sustancias contaminantes y/o potencialmente tóxicas en los embalses acuáticos agrava la disponibilidad y acceso de calidad a este vital recurso. Contaminantes emergentes tales como plaguicidas, compuestos halogenados, colorantes sintéticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), entre otros, son muy estables y difíciles de oxidar mediante sistemas biológicos tradicionales, por lo que se requiere de tratamientos físico-químicos o alternativos. Para la remoción de contaminantes tóxicos o impurezas orgánicas resistentes a los tratamientos primarios y secundarios se emplea la adsorción (Droste, 1997), la cual suele ser más económica y sencilla. En los últimos años se han generado numerosos estudios que han demostrado la eficiencia de los procesos de adsorción/filtración en carbón activo en la remoción de pesticidas (Sharma *et al.*, 2008; Chingombe *et al.*, 2006; Baup *et al.*, 2000; Adams y Watson, 1996) y otros microcontaminantes. Así como su aplicabilidad en la reducción de materia orgánica en aguas ya tratadas y con niveles bajos de materia orgánica. El objetivo de estos experimentos fue el de verificar el efecto causado por la presencia de otros contaminantes (compuestos orgánicos) en la capacidad de la cama mixta de adsorbentes para remover el analito atrazina del agua contaminada sintéticamente, al generar estos una competencia con la atrazina por el área superficial del material adsorbente. Para esta serie de experimentos se emplearon tres diferentes mezclas de contaminantes y diferentes proporciones de atrazina. Los resultados obtenidos en los ensayos de remoción confirman y nos aportaron conocimientos necesarios para la correcta utilización del carbón activado.

Palabras clave: pesticidas, adsorción, carbón activado

1. Introducción

El problema del agua se centra, tanto en la cantidad como en la calidad del líquido disponible, por lo que la descarga de sustancias contaminantes y/o potencialmente tóxicas en los embalses acuáticos agrava la disponibilidad y acceso de calidad a este vital recurso. La contaminación se ha visto acelerada por el desarrollo agrícola e industrial, afectando así los volúmenes de agua dulce disponible que existe en el planeta (CONAGUA, 2009). Los plaguicidas y fertilizantes son empleados intensivamente en las zonas agrícolas, en búsqueda de aumentar la producción alimentaria. Algunos de estos químicos llegan a infiltrarse a través del subsuelo, siendo responsables de contaminaciones en aguas subterráneas y superficiales en las aéreas aledañas (Patty *et al.*, 1997; Bournet *et al.*, 2002, Talja *et al.*, 2008).

La actividad industrial, minera y agrícola arroja al ambiente compuestos que contienen plomo, mercurio, cadmio, arsénico, cromo, plaguicidas/agroquímicos, hormonas, antibióticos, entre otros compuestos que son dañinos para la salud humana y otras formas de vida (Quintana *et al.*, 2010; Álvarez *et al.*, 2004).

Contaminantes emergentes tales como plaguicidas, compuestos halogenados, compuestos fenólicos, colorantes sintéticos, bifenilos policlorinados (BPC's), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), entre otros, son muy estables y difíciles de oxidar mediante sistemas biológicos tradicionales, por lo que se requiere de tratamientos físico-químicos o alternativos. Para la remoción de contaminantes tóxicos o impurezas orgánicas resistentes a los tratamientos primarios y secundarios se emplea la adsorción (Droste, 1997), la cual suele ser más económica y sencilla. Siendo este un proceso en el que los átomos en la superficie de un sólido, atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Estas fuerzas de atracción son conocidas como "fuerzas de Van der Waals". Por lo tanto, mientras mayor área superficial disponible se tenga, será mejor adsorbente (Ubaldo, 2006).

En nuestro país son aplicados 55,000 toneladas anuales de pesticidas, de los cuales un 28 % son herbicidas (INE, 2000) y dentro de los que tenemos que la atrazina (6-cloro-*N*-etil-*N'*-isopropyl-[1, 3,5] triazina-2,4-diamina) representa un 12.8% del total. La presencia de este producto en el agua debe tomarse en cuenta debido a su potencial tóxico para los seres humanos (cáncer cerebral, afecciones en los sistemas inmune y reproductivo, entre otros) y especies acuáticas (feminización, toxicidad en peces e invertebrados) (Berryman *et Giroux.*, 1994; Legube *et al.*, 1996; Jiménez-Cisneros, 2001; IARC, 2008).

La atrazina es un compuesto que actúa como herbicida selectivo de pre y postemergencia utilizado para el control de malas hierbas en cultivos como espárragos, trigo, sorgo, caña de azúcar, entre otros. Asimismo tiene aplicaciones en silvicultura y como deshierbantes en áreas no cultivadas como líneas de ferrocarril, carreteras (CEPIS, 1993). El herbicida atrazina (6-chloro-*N*-ethyl-*N'*-isopropyl-[1,3,5]triazine-2,4-diamine) numero CAS # 1912-24-9; es parte de la familia de las triazinas (junto con cianazina, propazina, ametrina, simazina, terbutilazina); que son un grupo de herbicidas (figura 1) aplicados desde la década de 1950 (Zadaka *et al.*, 2009) y producidos a partir de la sustitución de las moléculas etilamida e isopropilamina en el cloruro de cianuro mediante un sistema alcalino (IARC, S/F).

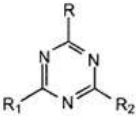
|  | | | |
|---|----|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Compound | R | R ₁ | R ₂ |
| atrazine | Cl | NHCH(CH ₃) ₂ | NHCH ₂ CH ₃ |
| deethylatrazine | Cl | NHCH(CH ₃) ₂ | NH ₂ |
| deisopropylatrazine | Cl | NH ₂ | NHCH ₂ CH ₃ |
| didealkylatrazine | Cl | NH ₂ | NH ₂ |
| hydroxyatrazine | OH | NHCH(CH ₃) ₂ | NHCH ₂ CH ₃ |
| deethylhydroxyatrazine | OH | NHCH(CH ₃) ₂ | NH ₂ |
| deisopropylhydroxyatrazine | OH | NH ₂ | NHCH ₂ CH ₃ |

Figura 1 Estructura de atrazina y sus metabolitos (Graymore *et al.*, 2001)

Este compuesto es actualmente uno de los herbicidas mas aplicados en los Estados Unidos (Kiely *et al.*, 2004) y en el mundo con un consumo estimado para el año 1995 de 31-35 millones de kilogramos (IARC, 1998); en la unión americana se emplea principalmente en la región del medio-oeste (estados de Iowa, Illinois, Indiana, Michigan), denominándose en conjunto esta región como el cinturón del maíz (*corn belt*); que genera más del 40 % de la exportaciones de este producto en ese país (Tafoya, 2005; Graymore *et al.*, 2001;). Mientras que en nuestro país representa un 13 % del total de herbicidas aplicados (Jiménez-Cisneros, 2001; Tafoya, 2007).

Como consecuencia de su uso, es frecuente encontrar herbicidas como contaminantes de los cuerpos de agua. Diversos estudios han detectado su presencia en áreas agrícolas como en aguas subterráneas de zonas subterráneas de los Estados Unidos. Se ha estimado que el río Mississippi acarrea anualmente cerca de 160 toneladas de atrazina, 71 toneladas de simazina, 56 toneladas de metolaclo y 18 de alaclo hacia el golfo de México (Tafoya., 2005; Thurman *et al.*, 1994). En un estudio efectuado por la National Water-Quality Assessment (NAWQA) de Estados Unidos, durante 1993-1994 en el río Trinity de Texas, se reveló la presencia de 26 pesticidas en muestras de agua superficial; siendo los herbicidas mayormente detectados: atrazina, metolaclo, simazina (Kolpin *et al.*, 1998; Kiely *et al.*, 2004). Un estudio realizado por la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA) en aguas del río Mississippi indicó la presencia de atrazina en cantidades cercanas a $20 \mu\text{g l}^{-1}$, con las más altas concentraciones en el periodo de junio y julio, que al ser muestras de aguas superficiales concuerda con el periodo de mayor aplicación y su escurrimiento a dicho efluente (EPA, 1988).

En otro estudio realizado en el continente europeo se detectaron residuos de atrazina en un 80 % de las muestras a niveles de $0.4 \mu\text{g l}^{-1}$; este estudio también arrojó un pico mayor en la detección de este compuesto en los meses de verano (Horman *et al.*, 1979). Finalmente Cohen *et al.*, (1986), reporta detecciones de este herbicida en aguas subterránea en varios estados de la unión americana; como Pennsylvania, Iowa, Nebraska, Wisconsin, en un rango de $0.3\text{-}3 \mu\text{g l}^{-1}$. La intoxicación por pesticidas es un mal hasta cierto punto común en las regiones con alta producción agrícola. El grado de afectación depende del individuo y de las circunstancias de la exposición (INE, 2000). Los órganos y sistemas más susceptibles a sufrir daños, además del órgano de entrada (pulmones o piel), son el hígado, el sistema circulatorio, el riñón y el sistema nervioso, en particular el cerebro.

En el caso particular de la atrazina es un compuesto ligero a moderadamente tóxico para anfibios, peces y otros organismos acuáticos; no obstante debido a su condición de disruptor endocrino llega a provocar la desmasculinización y/o feminización en vertebrados y anfibios (Bessac y Hoyau, 2011; Hayes *et al.*, 2011). Es ligeramente tóxico para lombrices de tierra. Prácticamente no es tóxico para aves y abejas. En el ganado expuesto por ingestión de alimento contaminado con atrazina, se ha observado una toxicidad relativamente alta. Su aplicación incontrolada puede causar problemas importantes de fitotoxicidad. Cuando se usa directamente en los cuerpos de agua a bajas concentraciones inhibe el crecimiento de varias especies del fitoplancton, sin embargo la biomasa de las algas se puede mantener por la colonización de especies resistentes. Sus efectos a largo plazo sobre los peces y vida silvestre no se consideran relevantes debido a la degradación de este plaguicida y a su bajo potencial de bioacumulación. (CICOPLAFEST, 2004).

Es por lo cual un buen manejo de las fuentes de agua dulce es un paso necesario para garantizar la disponibilidad de este recurso. En este sentido la mayoría de los países han establecido regulaciones o normas sanitarias que permitan reducir los trastornos al ciclo hidrológico que hemos provocado (Drogui *et al.* 2010). Estos mecanismos legales y/o económicos buscan propiciar un correcto manejo a estos efluentes, canalizándolo para su tratamiento y posterior reutilización con el menor riesgo de afectar el medio ambiente y/o la salud humana. Al momento del tratamiento de agua contaminada, hay muchas técnicas empleadas como filtración/adsorción, biosorción, procesos de oxidación avanzada (ej. O_3/UV et H_2O_2/Fe^{2+}) [Saulea *et al.* 2001; Guivarch *et al.* 2003; Abdessalem *et al.* 2008; Vroumsia *et al.* 1996; Drogui *et al.*, 2001]. La selección de la técnica adecuada está directamente relacionada con las características del agua a tratar y los contaminantes que contenga.

En los últimos años se han generado numerosos estudios que han demostrado la eficiencia de los procesos de adsorción/filtración en carbón activo en la remoción de pesticidas (Sharma *et al.*, 2008; Chingombe *et al.*, 2006; Baup *et al.*, 2000; Adams y Watson, 1996) y otros microcontaminantes. Así como su aplicabilidad en la reducción de materia orgánica en aguas ya tratadas y con niveles bajos de materia orgánica.

La filtración es una de las operaciones unitarias más importante en el tratamiento de agua. Su objetivo básico es separar las partículas y microorganismos objetables, que no han quedado retenidos en los procesos previos. En consecuencia el trabajo del filtro, depende directamente de la eficiencia de los procesos preparatorios y la selección del medio filtrante. Entre los materiales filtrantes más usados se encuentran la arena y los materiales carbonáceos; el carbón no activado (la antracita) y el carbón activado. El carbón activado es un término genérico para un material de estructura carbonácea ampliamente conocido y muy utilizado en industrias, medicina, tratamiento de agua potable y residual (Ubaldo, 2006). Su característica más importante es su área superficial o de contacto muy elevado, lo que le permite adsorber una gran cantidad de compuestos, tanto en fase gaseosa como en disolución (Luna *et al.*, 2007). En este trabajo se evalúan los procesos de filtrado/adsorción en material carbonáceo de distinto tipo, como alternativa en la remoción del herbicida atrazina.

2. Metodología

El estudio se llevó a cabo en el laboratorio de electroquímica del Instituto Nacional de Investigación Científica – Agua, Tierra y Ambiente (INRS-ETE, por sus siglas en francés) en la universidad de Quebec a cargo del Dr. Patrick Drogui

Reactivos. Se utilizó atrazina grado reactivo (99 % pureza) marca Supelco (Sigma-Aldrich, Canadá) cuya solubilidad en agua es de 33 mg l^{-1} . El reactivo fenol (99 % pureza) se adquirió de Laboratoire Mat. (Canadá). El ácido húmico fue obtenido de Sigma-Aldrich (Alemania); benceno (grado HPLC) proviene de EMD chemicals, (EUA), mientras que el acetato de etilo (99.8 % pureza) y el metanol (99.9 % pureza) son marca Fisher-Scientific (EUA).

Agua sintética. Para la concentración inicial de 0.1 mg l^{-1} se preparó una solución madre de 3.5 mg l^{-1} , agregando 7 mg atrazina (99 % pureza, Sigma-Aldrich Canadá Ltd.) en dos litros de agua destilada contenida en un recipiente de vidrio. La solubilización se llevó a cabo con agitación a 750 rpm por 24 horas y a temperatura de $50-60^\circ\text{C}$. Finalmente se transfirió una fracción de esta solución (100 ml) a otro recipiente de vidrio conteniendo 3.5 litros de agua destilada (concentración final de $100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). La solución a 5 mg l^{-1} de

concentración inicial se preparó agregando 20 mg de atrazina en 4 litros de agua destilada, solubilizándose en las mismas condiciones descritas previamente.

Se prepararon tres diferentes soluciones de este tipo (atrazina/acido húmico, atrazina/fenol, atrazina/benceno). Las primeras dos soluciones se elaboraron agregando 15 mg de acido húmico y/o fenol en un recipiente de vidrio conteniendo 2 litros de solución sintética de atrazina (concentración 5 mg l^{-1}), solubilizando a 750 RPM por 1 hora. Para la solución atrazina/benceno, se preparó una solución madre (1000 mg l^{-1} de benceno); al añadir 1.15 ml de benceno (densidad = 878.6 g l^{-1}) a un litro de agua destilada. De la solución madre se transfirieron 17 microlitros (μL) a un recipiente contenedor de 2 litros de solución sintética de atrazina (5 mg l^{-1}).

Se emplearon dos tipos de CAG comercial, correspondientes a dos distintos proveedores, darco (Laboratoire Mat, Quebec, Canadá) y aquamerick (Aquamerick Saint-Nicolas, Canadá). Este segundo material se utilizó en su tamaño de partícula comercial (diámetro = $2.0\text{-}1.7 \text{ mm}$), y en un tamaño de partícula menor (diámetro = $0.425\text{-}0.85 \text{ mm}$) similar al tamaño de partícula del CAG darco. La antracita (Keyston Inc., Quebec, Canadá) fue utilizada en un diámetro de partícula igualmente similar al del CAG darco ($0.425\text{-}0.85 \text{ mm}$). Estos dos materiales, tuvieron un proceso de quebrado y tamizado, hasta lograr este diámetro. Finalmente los tres materiales adsorbentes fueron lavados con agua destilada, con la finalidad de remover residuos e impurezas. Tres columnas de plexiglas transparente se utilizaron como unidades de filtración presentando las siguientes dimensiones: 14 cm (altura) \times 3 cm (diámetro interno). Estas se llenaron con 84.4 cm^3 de material adsorbente, utilizándose una de ellas como columna de control experimental (sin material adsorbente) para evaluar la adsorción de atrazina en el material de la columna.

Un primer grupo de experimentos consistió en el uso individual de los tres tipos de material adsorbente para la remoción de atrazina en agua. Posteriormente un segundo grupo de experimentos evalúa el uso en mezcla a diferentes proporciones de los materiales adsorbentes (tabla 1).

Tabla 1 Mezcla materiales adsorbentes Antracita/GAC

| Porcentaje antracita | Masa (gr) | Masa CAG (gr) |
|---------------------------------|------------------|----------------------|
| 100 | 82.00 | 0.00 |
| 99 | 81.18 | 0.42 |
| 97.5 | 79.95 | 1.05 |
| 95 | 77.90 | 2.10 |
| 80 | 65.60 | 8.40 |

Los experimentos se realizaron en forma continua, usando una bomba peristáltica para la circulación de la solución sintética de atrazina a través de las columnas, a diferentes TRH (gasto variable en un rango de $2\text{-}6 \text{ ml min}^{-1}$). La toma de muestras se realizó antes y después de las columnas de adsorción, en los experimentos de concentración 0.1 mg l^{-1} se almacenaron en recipientes de vidrio de 40 ml a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta el proceso de extracción. Al emplearse la concentración de 5 mg l^{-1} , las muestras se analizaron al ser recolectadas. Cuantificación de atrazina y parámetros de calidad. En concentración inicial de 5 mg/L , la presencia de atrazina en el efluente se cuantificó midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro UV (Varian 3400, Canadá Inc.) a 222 nm de longitud de onda, con un

límite de detección, determinado previamente, establecido en 0.1 mg l^{-1} , con una coeficiente de regresión lineal (r^2) de 0.9998.

El progreso de adsorción de atrazina en concentración inicial de 0.1 mg l^{-1} se monitoreo después del proceso de extracción y purificación en fase sólida, usando cartuchos de polipropileno (Sep-Pak plus C18 cartridges, waters inc., Ontario, Canadá) condicionados al enjuagarse con 15 ml de metanol (99.9 % de pureza, Fisher Scientific, Canadá) y 15 ml de agua destilada seguido por el filtrado de 20 ml de muestra, dónde las partículas no polares (incluida la atrazina y sus derivados) serán retenidos y posteriormente eluidos del cartucho de polipropileno con la adición de 5 ml de acetato de etilo (99.8 % de pureza, Fisher Scientific, Canadá). Al recuperar el eluato, este se redujo a un volumen inferior a 1 ml mediante evaporación a 40°C en atmósfera nitrogenada (N_2). La muestra residual se sometió a un segundo proceso de evaporación después de agregar 1 ml de solución de ametrina ($2 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$, 99 % pureza, Sigma-Aldrich Canadá Ltd) hasta recuperar un volumen de 500-900 μl , ajustado a 1 ml con la adición de acetato de etilo. La muestra resultante, con un factor de concentración de 20, se encapsuló y almacenó a temperatura de congelación en un vial de vidrio (2 ml).

La cuantificación de atrazina se realizó por medio de un cromatógrafo de gases (CG) Perkin Elmer 500, columna VF-5MS-FS (0.25 mm diámetro, 30 m longitud y $0.25 \text{ } \mu\text{m}$ de espesor), acoplado a un espectrómetro de masas Hewlett-Packard 5973A series operado en un rango de masas de 50-450 m/z. Las condiciones de operación del CG se programaron de la siguiente forma: 80°C por 2 min, un calentamiento a razón de $15^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta los 220°C , seguido a razón de 5°C min^{-1} hasta 320°C , manteniéndose esta temperatura por 5 minutos. La temperatura de inyección fue mantenida a 250°C . El gas acarreador fue helio con un flujo en la columna de 2.0 ml min^{-1} . Como control de calidad se tiene la inyección de ametrina como estándar interno para cada una de las muestras, además de la inyección de: 1) un blanco de laboratorio para la detección de posibles contaminaciones; 2) muestras certificadas de concentraciones conocidas de atrazina en agua destilada. Finalmente el límite de detección del instrumento, determinado en un estudio independiente, en acetato de etilo, se estableció en $2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$.

Cuantificación de otros contaminantes. El monitoreo en la remoción de los contaminantes de competencia (fenol, benceno y ácido húmico) se determinó midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro UV (Carry 50, marca Varian, Canada). Para la cuantificación se preparó una curva de calibración relacionando observancia con concentraciones conocidas de cada analito. Se empleo una longitud de onda de 270 y 254 nanómetros (nm) para fenol y benceno respectivamente.

3. Resultados y Discusión

Eficiencia de remoción

Influencia del tipo de material adsorbente y el tiempo de retención hidráulica (TRH). La remoción de atrazina en los 4 diferentes tiempos de retención hidráulica empleados (TRH: 4, 7.5, 15, 20 min) a baja concentración de contaminante (0.1 mg l^{-1}) fue $\geq 99 \%$ para ambos tipos de CAG, obteniéndose en todos los casos remoción casi total de atrazina sin importar tipo de adsorbente o TRH empleado, ésta eficiencia se alcanzó desde la primera hora de iniciado el experimento.

En la tabla 2 se puede ver la ausencia de atrazina en los análisis a la vez que se cuantificaron las muestras fortificadas (control), las muestras iniciales, y control de extracción; descartando de esta manera posibles errores en el proceso de experimentación.

Tabla 2 Concentración de atrazina en agua (conteniendo inicial 0.1 mg l⁻¹) usando CAG Darco; concentraciones cuantificadas por CG-EM.

| Tipo GAC | TRH | Hora de muestra | Concentración (mg l⁻¹) |
|-----------------|------------|------------------------|--|
| Aquamerick | 4 | 1 | 0 |
| Aquamerick | 7.5 | 1 | 0 |
| Aquamerick | 7.5 | 18 | 0 |
| Aquamerick | 15 | 1 | 0 |
| Aquamerick | 15 | 18 | 0 |
| Aquamerick | 20 | 1 | 0 |
| Darco | 4 | 1 | 0 |
| Darco | 7.5 | 1 | 0 |
| Darco | 7.5 | 4 | 0 |
| Darco | 7.5 | 18 | 0 |
| Darco | 20 | 1 | 0 |
| T0 | N/A | N/A | 0.0985 |
| Blanco | N/A | N/A | 0 |
| Control | N/A | N/A | 0.04 |

T0: Concentración inicial en agua sintética

Blanco: Blanco de análisis

Control positivo: Contenido 50 ppb (0.05 mg l⁻¹)

La remoción es similar al 98 % reportado por Adams y Watson (1996) para carbón activado, superior al 92 % del carbón de cascara de coco y 95 % del carbón de madera (Sharma *et al.*, 2008).

En el experimento a concentración inicial de 5 mg l⁻¹, se observan diferencias relacionadas al tipo de CAG empleado; darco presentó remociones ≥ 99 % para ambos TRH empleados (TRH: 7.5 y 15 min), contrastando con el CAG aquamerick que inició con bajo porcentaje de remoción a la primera hora de experimento (30-60 %) incrementándose hasta alcanzar un 98 %. En la tabla 3 podemos ver los resultados del experimento; destacando el tiempo de aclimatación requerido, dónde la remoción de atrazina es menor, similar en los dos tiempos de retención hidráulicos empleados.

Tabla 3 Concentración de atrazina en agua (conteniendo inicial 5 mg l⁻¹) usando CAG aquamerick; concentraciones cuantificadas por espectrofotómetro UV.

| Tiempo (min) | Remoción (%) | |
|---------------------|---------------------------|--------------------------|
| | Aquamerick 7.5 min | Aquamerick 15 min |
| 0 | 0 | 0 |
| 30 | 33 | 63 |
| 60 | 38 | 66 |
| 90 | 57 | 73 |
| 120 | 76 | 83 |
| 180 | 79 | 85 |
| 360 | 98 | 98 |
| 1080 | 99 | 99 |

Las remociones alcanzadas son superiores al 65-80 % obtenidas mediante ozonización (Silva *et al.*, 2010; Ormad *et al.*, 2008), 70-80 % de biodegradación (Tafoya 2005), 60 % de cloración (Ormado *et al.*, 2008) y similares al 95 % usando oxidación electroquímica reportado por Zaviska *et al.*, (2010). La remoción de atrazina que arrojó el carbón no activo (antracita) fue bastante pobre en comparación con los CAG; ya que presentó una eficiencia menor al 40 por ciento desde la primera hora del experimento, y cercana a cero a la hora cinco de experimentación; al mismo tiempo que el CAG presentaba remoción cercana al 99 %. En la figura 2 podemos ver la influencia presentada por el tipo de material adsorbente en la eficiencia del tratamiento, la cual podemos adjudicar a dos principales razones: el hecho de contrastar un material activado con uno que no pasó por este procedimiento y a la diferencia en el tamaño de partícula; estos dos detalles, representan un menor grado de porosidad y área superficial, derivando en una menor capacidad de adsorción para cada material.

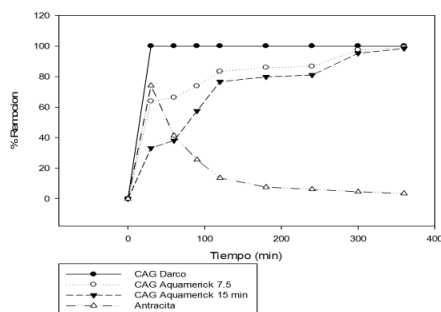


Figura 2 Eficiencia en remoción de atrazina, por cada adsorbente.

Influencia del tamaño de partícula en la remoción de atrazina

Con el objetivo de tener una mejor comparación entre ambos tipos de carbón activo, se probó la eficiencia que el CAG aquamerick presenta usando un tamaño de partícula similar al de CAG darco (diámetro = 0.425 mm). En la figura 3 podemos ver la remoción de atrazina para el CAG aquamerick-en dos diferentes tamaños de partícula-logrando observar que el experimento que utiliza un diámetro de partícula menor, presenta remoción del analito superior en un valor cercano al 30 % a la primera hora de experimento, valor que prácticamente se iguala a la quinta hora de experimentación. No obstante la remoción de aquamerick, se muestra inferior a los valores obtenidos para el CAG darco.

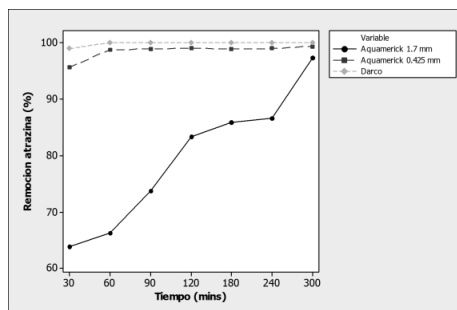


Figura 3 Efecto del tamaño de partícula en la remoción de atrazina.

Evaluación de la eficiencia de remoción de atrazina mediante en una mezcla de adsorbentes.

En busca de explotar las propiedades de los dos tipos de materiales carbonáceo; antracita (abundancia, bajo costo, empleo en plantas tratadoras municipales), CAG (mayor capacidad de adsorción, selectividad); se utilizó una mezcla de estos dos materiales en una sola cama filtrante, a diferentes proporciones de material (Ant/CAG). Los tres experimentos que tuvieron presencia de carbón activado presentaron remoción del 99 %; lo que nos indicó que con tan solo un 5 % m/m de CAGD en la columna se pueden alcanzar esta eficiencia de remoción (figura 4). El resultado de la comparación con la columna que sólo se empleó antracita es similar por lo reportado por (Stephenson *et.*, Blackburn, 1998).

Efectividad de la remoción de atrazina en presencia de otros contaminantes (competición por el sitio activo).

El objetivo de estos experimentos fue el de verificar el efecto causado por la presencia de otros contaminantes (compuestos orgánicos) en la capacidad de la cama mixta de adsorbentes para remover el analito atrazina del agua contaminada sintéticamente, al generar estos una competencia con la atrazina por el are superficial del material adsorbente. Para esta serie de experimentos se emplearon tres diferentes mezclas de contaminantes y diferentes proporciones de Ant/CAG.

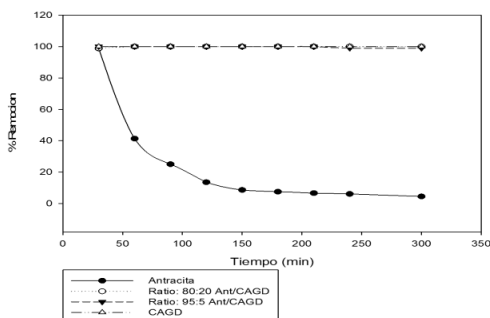


Figura 4 Remoción de atrazina con una mezcla de adsorbentes

Acido Húmico. La presencia de este compuesto en la solución contaminada, no demostró ninguna influencia en el proceso de remoción de atrazina, obteniéndose remoción total de atrazina, mientras la concentración de ácido húmico (7.5 mg l^{-1}) se mantuvo constante, lo que nos indica que no fue adsorbido por la cama filtrante. Este contaminante fue empleado por su similitud con la materia orgánica natural, pero su carga eléctrica neutra, impidió que compitiera por los sitios activos ubicados en los poros del material adsorbente; donde la molécula de atrazina (fuertemente no polar) es rápidamente retenida (Zaviska *et al.*, 2011). Fenol. En el experimento que incluyó la solución mixta de contaminantes atrazina-fenol ($5.0 - 7.5 \text{ mg l}^{-1}$), se observó una remoción casi total de los contaminantes; tanto la atrazina como el fenol presentaron remoción mayor al 99 %. La remoción de este compuesto, al igual que la atrazina, se debe a su característica apolar (derivado la influencia de su molécula OH y el anillo aromático), lo que lo lleva a unirse fácilmente en los poros que presentan tanto la antracita y en mayor grado el CAG (Kaleta, J., 2006). Por tal motivo este compuesto genera cierta competencia con la atrazina por los sitios activos, pero no alcanza a inhibir la adsorción de este último elemento o provocar saturación en el carbón activo; esto pese a la altísima concentración que fue empleada en el análisis.

Benceno. La mezcla de contaminantes atrazina-benceno fue la que se evaluó a mayor profundidad, debido a su mayor incidencia como contaminante en agua, su mayor toxicidad acuática y a que de este compuesto precursor de otros como el fenol (aunque difícilmente en condiciones naturales). Con este experimento se trabajó por periodos de tiempo de hasta 30 horas; donde con solo un 5 % del total del material adsorbente siendo CAG, se logró remociones cercanas al 95 al final del experimento (ver figura 5); lo que nos genera una capacidad de adsorción (expresada como $\text{gr atrz}+\text{benc}/\text{gr adsorbente}$) altísima, si tomamos en cuenta que las concentraciones empleadas (5.0 y 7.5 mg l^{-1}) son muy altas (Graymore *et al.*, 2001) siendo prácticamente imposible encontrarlas en el medio ambiente.

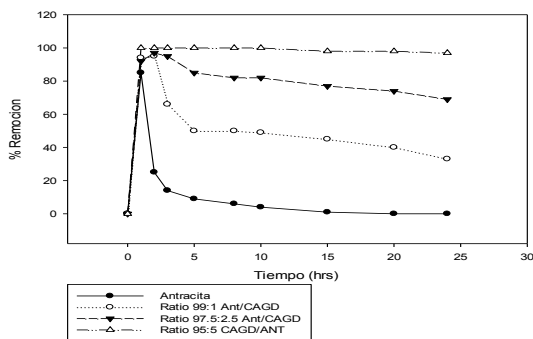


Figura 5 Adsorción de solución atrz + benceno

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en los ensayos de remoción confirman y nos aportaron conocimientos necesarios para la correcta utilización del carbón activado. La discrepancia encontrada entre la capacidad de remoción de ambos tipos de carbón activado probados se debe a la diferencia entre la granulometría y características de cada material, lo que nos indica la importancia que conlleva el proceso de activación y selección de materia

5. Bibliografía

- 141

the Determination of Organic Compounds in Drinking Water (EPA Report No. EPA-600/4-88/039; US NTS PB89-220461). Cincinnati, EUA. pp. 325-356.

Giroux (1995) Contamination de l'eau souterraine par les pesticides et les nitrates dans les régions de culture de pomme de terre. Campagne d'échantillonnage 1991-1992-1993, Ministère de l'environnement et de la faune. Direction des écosystèmes aquatiques, Envirodoq EN950125, 34p.

Graymore M., Stagnitti F., Allinson G. (2001). Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environment international*, 26:483-495.

Guivarch E., Oturan N., Oturan M.A. (2003). Removal of organophosphorous pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lett.*, 1, 165-168.

Hayes, T.B., Beasley, V.R., Solla, S., Iguchi, T., Ingraham, H. (2011). Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: consistent effects across vertebrate class. *Journal of steroid biochemistry and molecular biology*. Artículo impreso (2011), doi: 10.1016/j.jsbmb.2011.03.015.

Hörmann, W.D., Tournayre, I.C & Egli, H. (1979). Triazine herbicide residues in central European streams. *Pesticide monitor Journal*. 13:128-131

IARC (S/F). (2008). Atrazine. Monographs volume 53. Agencia internacional de la investigación contra el cáncer. Pp 441-446. IARC Monographs on the evaluation carcinogenic risks to humans. Report of the advisory group to recommend priorities for IARC monographs during 2010-2014. World health organization; International agency for research on cancer. Internal report 08/001, 25 p.

INE (2000). Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas. Instituto Nacional de Ecología. México D.F. 270 p.

Jiménez-Cisneros B.E. (2001) La Contaminación Ambiental en México. Causas, Efectos y Tecnología. Limusa. México. 925 p.

Kaletka, J. (2006). Removal of phenol from aqueous solution by adsorption. *Canadian journal of civil engineering*. 33:546-551.

Kiely, T., Donaldson, D., Grube, A. (2004). Pesticide industry sales and usage: 2000 and 2001 market estimates. Environmental protection agency. Washington D.C. USA.

Kolpin, D.W., Barbash, J.E., Gilliam, R.J. (1998). Occurrence of pesticides in shallow ground water of the United States: initial results from the National Water Quality Assessment Program. *Environmental science and technology*: 32(5):558-566.

Luna D., González A., Gordon M., Martín N. (2007). Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. UAM-Iztapalapa, México. 39-42.

Legube (1996) Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable. Guide technique, Agence de l'eau Loire-Bretagne

Patty L., Benoit R., Gril J.J. (1997). The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorous compounds from runoff water. *Pesticide science* 49:243-251; Washington, D.C.

Quintana, D., Gortáres-Moroyoqui, P., Drogué, P., Estrada, M.I., Villa, M. (2010). Tecnologías electroquímicas como alternativas en el tratamiento de aguas contaminadas: adsorción por carbón activado. *Ide@s CONCYTEG*. 5(60).

Sauleda R., Brillas E. (2001). Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acid solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. *Appl. Catal B-Environ* 29, 135-145.

Sharma R. K., Kumar A. (2008). Removal of atrazine from water by low cost adsorbents derived from agricultural and industrial wastes. *Bull Environ Contam Toxicol*, 80, 461-464.

Sholji, I. (1987). Expansion of granular filters during backwashing. *Journal of environmental engineering ASCE* 113(3).

Stephenson, R.L., Blackburn, J.B. (1998). The industrial wastewater systems handbook. Primera edición. Lewis publishers. USA. pp. 495. ISBN: 1-56670-209-7.

- Tafoya, G. A. (2005). Biodegradación del herbicida triazinico, atrazina, por una comunidad bacteriana, seleccionada en quimiostato, inmovilizada en reactores de lecho empacado. Tesis doctoral, Instituto Politécnico Nacional, México D.F., México.
- Talja K. M., Sanna K., Kilpi-Koski J., Malin I., Kairesalo T., Romantschuk M., Tuominen J., Kontro M. H., (2008) Atrazine and terbutryn degradation in deposits from groundwater environment within the boreal region in lahti, finland. *J. Agric. Food Chem*, 56, 11962-11968.
- Thurman, E.M., Meyer, M.T., Mills, M.S. (1994). Formation and transport of deethylatrazine (DEA) and deisopropylatrazine (DIA) in surface water. *Environmental science technology* 28:2267-2277.
- Ubaldo, A.B. (2006). "Obtención de carbón activado mediante activación química de cascara de cocus nucifera". Artículo presentado en el Segundo Foro Académico Nacional de Ingenierías y Arquitectura. Morelia, Michoacán.
- Vroumsia T., Steiman R., Seigle-Murandi F., Benot-Guyod J.I., Khadrani A. (1996). Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. *Chemosphere* 33, 2045-2056.
- Zadaka, D., Nir, S., Radian, A., Mishael, Y.G. (2009). Atrazine removal from water by polycation-clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. *Water Research* 43(3): 677-683.
- Zaviska F., Drogui P., Blais J.F., Mercier G. et Lafrance P. (2011) Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes. *J. Hazard Mater.*, 185 (2-3) : 1499-1507.

CONTAMINANTES EMERGENTES

Este libro se terminó de imprimir en los
talleres de Diseño e Impresos Sandoval, En Noviembre de 2012
y consta de 250 ejemplares más sobrantes de reposicion

Los contaminantes emergentes, contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales y cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero si una preocupación por las posibles consecuencias que generan; benéficos para una especie o un individuo y nocivos para otras especies o individuos no blanco y que suelen ser resistentes a la mayoría de los procesos convencionales de tratamiento de agua han despertado en los últimos años la atención de los estudiosos del agua y se ha multiplicado el interés de la comunidad científica internacional por el problema relativo al aumento de su concentración en el agua. Entre éstos productos se encuentran productos de uso cotidiano como fármacos, hormonas, productos de higiene personal, productos de uso común en las industrias como agentes tensoactivos, compuestos perfluorados, plaguicidas, etc.

Estos contaminantes, a pesar de sus bajas concentraciones ($\mu\text{g/L}$ - ng/L), constituyen una seria amenaza para la salud pública y los ecosistemas acuáticos debido a su persistencia, toxicidad y bioacumulación. Una vez descargados al cuerpo receptor son sometidos a procesos de transformación que afectan su biodisponibilidad y que conducen a la producción de metabolitos que frecuentemente tienen perfiles ecotoxicológicos de mayor impacto ambiental. Estos compuestos pueden afectar la producción primaria (toxicidad), desarrollar la resistencia bacteriana (antibióticos) y alterar el sistema endócrino (feminización de peces).

El Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA en coordinación con el Centro de Investigaciones Industriales de Quebec, el Instituto de Investigación Científica de Quebec, la Red Temática del Agua del Conacyt y la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, interesados y preocupados por éstos temas organizaron este primer seminario. En esta edición se presentan trabajos que reflejan la problemática en sí de éstos contaminantes, los problemas analíticos para su determinación en diferentes matrices, las tecnologías existentes a la fecha para su tratamiento y adecuada remoción, tanto en agua potable, como en aguas residuales y sedimentos. Asimismo las directrices normativas a nivel internacional para su control.

ISBN: 978-607-7563-53-2

