



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN
PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
CIIDIR MICHOACÁN**

**“CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUAS SUPERFICIALES Y SUELOS
AGRÍCOLAS DE LA CUENCA DEL RÍO DUERO, MICHOACÁN”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN PRODUCCIÓN AGRÍCOLA SUSTENTABLE

PRESENTA:

IBQ. FRANCISCO JESUS ORDAZ OLLOQUI

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. MARTHA ALICIA VELÁZQUEZ MACHUCA

DR. JOSÉ LUIS PIMENTEL EQUIHUA

JIQUILPAN DE JUÁREZ, MICHOACÁN, DICIEMBRE DE 2021



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Jiquilpan, Mich., siendo las 12 horas del día 26 del mes de octubre del 2021 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: CIIDIR IPN Unidad Michoacán para examinar la tesis titulada:

Contaminantes orgánicos en aguas superficiales y suelos agrícolas de la cuenca del río Duero, Michoacán del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Ordaz	Apellido Materno:	Ollolqui	Nombre (s):	Francisco Jesús
-------------------	-------	-------------------	----------	-------------	-----------------

Número de registro: B 1 9 0 8 3 5

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Maestría en Ciencias en Producción Agrícola Sustentable

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 23 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI NO SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN: *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*

Las referencias a la similitud que se identificaron en el reporte antiplagio corresponden a aspectos metodológicos y conceptos generales propios de la temática, y éstos se encuentran referenciados en la bibliografía _____

****Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron APROBAR SUSPENDER NO APROBAR la tesis por UNANIMIDAD o MAYORÍA en virtud de los motivos siguientes:

El documento presentado por el estudiante cumple con los requisitos básicos para ser considerado una tesis de maestría en ciencias _____

COMISIÓN REVISORA DE TESIS

Martha Alicia
Dr. Martha Alicia Velázquez Machuca
Director de Tesis
Nombre completo y firma

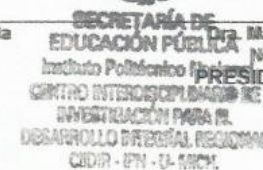
Dr. José Luis Montañez Soto
Dr. José Luis Montañez Soto
Nombre completo y firma

Dr. José Venegas González
Dr. José Venegas González
Nombre completo y firma

Dr. José Luis Pimentel Equihua
Dr. José Luis Pimentel Equihua
2° Director de Tesis (en su caso)
Nombre completo y firma

Dr. Guillermo Herrera Arreola
Dr. Guillermo Herrera Arreola
Nombre completo y firma

Dr. María Valentina Angoa Pérez
Dr. María Valentina Angoa Pérez
Nombre completo y firma
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, el día 08 del mes de noviembre del año 2021, el que suscribe IBQ. FRANCISCO JESUS ORDAZ OLLOQUI alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Producción Agrícola Sustentable, con número de registro B190835, adscrito al CIIDIR-IPN Unidad Michoacán, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Martha Alicia Velázquez Machuca y el Dr. José Luis Pimentel Equihua, cede los derechos del trabajo titulado: “Contaminantes orgánicos en aguas superficiales y suelos agrícolas de la cuenca del río Duero, Michoacán”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: fjordaz16@gmail.com, malivelazquez@hotmail.com y jequihua46@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



IBQ. FRANCISCO JESUS ORDAZ OLLOQUI

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a Dios por permitirme terminar una etapa más en mi vida, por tantas bendiciones y por darme el entendimiento, la sabiduría y la salud para cumplir cada meta propuesta en la vida.

A mis padres que me han formado como persona, y que junto con mis hermanos me brindan todo su apoyo y me han acompañado en cada logro de mi vida, ustedes son parte de cada uno de mis logros.

A la Dra. Martha Alicia Velázquez Machuca, por todo el apoyo brindado, asesoría y enseñanzas brindadas, por ser parte fundamental en mi formación como Maestro en Ciencias.

Al Dr. José Luis Montañez por su disponibilidad y apoyo durante la maestría, y por el apoyo como becario en la beca BEIFI.

Al Dr. Guillermo Herrera Arreola por todo su apoyo, disposición y consejos durante la realización de mi proyecto, y por brindarme siempre su amistad.

Al M.C. Estanislao Martínez por todo su apoyo y disposición en la realización de los muestreos, por sus buenos consejos y su amistad.

A los técnicos de laboratorio Eréndira Jazmín, Víctor Hugo y Héctor Andrade, por su amistad y todo el apoyo brindado en el laboratorio.

A mis amigos y compañeros de maestría Isaac, Isabel y Elías por su amistad, apoyo y consejos, por todas las bonitas experiencias y vivencias que pasamos durante la maestría.

A todo el personal de posgrado por siempre tener la disposición de ayudar a los alumnos de la maestría, y por toda la atención que me brindaron durante esta.

Al Instituto Politécnico Nacional que a través del CIIDIR MICHOACÁN y la MCPAS contribuyeron a mi formación académica.

Al Programa Institucional de Formación de Investigadores del IPN, al CONACYT y a la Fundación Telmex-Telcel por todo el apoyo económico brindado durante la maestría.

DEDICATORIA

A mis padres que con todo su apoyo, cariño, amor y generosidad he conseguido cumplir cada una de mis metas y finalizar la maestría, porque sus enseñanzas y los valores que me han inculcado son la mejor herencia que me han dejado. Y a mis hermanos porque con su apoyo, cariño y motivación también forman parte de este logro.

Índice

1. Introducción	1
2. Planteamiento del Problema.....	3
3. Antecedentes	4
4. Hipótesis.....	7
5. Objetivos.....	7
Objetivo general:.....	7
Objetivos específicos:.....	7
6. Marco teórico.....	9
6.1 Uso del agua en México	9
6.2 Riego y agricultura en México	9
6.3 Contaminantes emergentes	10
6.4 Compuestos Orgánicos Semi-Volátiles	11
6.5 Tipos de COSV	12
6.5.1 Plaguicidas.....	12
6.5.2 Retardantes de llama.....	13
6.5.3 Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	14
6.5.4 Ésteres de ftalato	15
6.5.4.1 Tipos y usos de los ftalatos	16
6.5.4.2 Transporte en el ambiente	18
6.5.4.3 Mecanismos de degradación.....	19
6.5.4.4 Efecto de los ftalatos en la biota.....	21
6.5.4.5 Efectos en la salud humana	22
7. Materiales y métodos.....	24
7.1 Área de estudio.....	24

7.2 Estrategia de muestreo	25
7.2.1 Muestreo de aguas	25
7.2.2 Muestreo de suelos.....	28
7.3 Caracterización físico-química de muestras.....	30
7.3.1 Análisis convencionales de aguas superficiales.....	30
7.3.2 Análisis convencionales de suelos.....	31
7.4 Extracción y cuantificación de los COSV-PAE	32
7.4.1 Extracción líquido-líquido.....	32
7.4.2 Extracción sólido-líquido.....	33
7.5 Análisis estadístico	34
8. Resultados y Discusión.....	35
8.1 Caracterización de las aguas superficiales	35
8.1.1 pH.....	35
8.1.2 Conductividad eléctrica (CE) y sólidos disueltos totales (SDT)	38
8.1.3 Iones mayores.....	39
8.1.4 Clasificación y relación de absorción de sodio (RAS).....	40
8.1.5 Familias de aguas.....	44
8.2 Caracterización de suelos agrícolas	47
8.2.1 pH.....	47
8.2.2 Conductividad eléctrica (CE)	47
8.2.3 Materia orgánica (% MO).....	48
8.2.4 Textura de los suelos.....	50
8.2.5 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	51
8.3 Determinación de contaminantes orgánicos semi-volátiles (COSV-PAE).....	52
8.3.1 COSV-PAE en aguas superficiales.....	52

8.3.1.1 Efecto de las propiedades físico-químicas del agua en la concentración de ftalatos	56
8.3.2 COSV-PAE en suelos agrícolas.....	56
8.3.2.1 Efecto de las propiedades físico-químicas de los suelos en la concentración de ftalatos	60
8.4 Análisis estadístico	61
8.4.1 Análisis estadístico multivariado	62
8.5 Revisión de las normativas nacionales e internacionales para el control de ftalatos.....	67
9. Conclusiones.....	70
10. Referencias.....	71
11. ANEXOS.....	82

Índice de Tablas

Tabla 1.- Principales tipos y usos de ftalatos.....	17
Tabla 2.- Sitios de muestreo de aguas.....	28
Tabla 3.- Sitios de muestreo de suelos.	30
Tabla 4.- Resultados físico-químicos en aguas (muestreo de febrero 2020).	36
Tabla 5.- Resultados físico-químicos en aguas (muestreo de febrero 2021).	37
Tabla 6.- Clasificación de aguas de riego. Muestreo febrero de 2020.....	42
Tabla 7.- Clasificación de aguas de riego. Muestreo febrero de 2021.....	43
Tabla 8.- Principales familias de agua en la corriente del río Duero.....	44
Tabla 9.- Resultados de análisis físico-químicos en muestras de suelo.	49
Tabla 10.- Clasificación de los suelos de acuerdo con la textura.	51
Tabla 11.- Concentración de DEHP y DBP detectada en muestras de aguas.....	52
Tabla 12.- Otros compuestos orgánicos detectados en las muestras de aguas.....	54
Tabla 13.- Matriz de correlaciones (Pearson, 5%) para las variables físico-químicas del agua y la concentración de ftalatos (DEHP,DBP).	56
Tabla 14.- Concentración de DEHP y DBP encontrada en muestras de suelos.....	57
Tabla 15.- Otros compuestos orgánicos detectados en las muestras de suelos.	59
Tabla 16.- Matriz de correlaciones (Pearson, 5%) para las variables físico-químicas del suelo y la concentración de ftalatos (DEHP,DBP).	61
Tabla 17.- Análisis estadístico descriptivo de aguas.....	62
Tabla 18.- Análisis de componentes principales en muestras de aguas (año 2020). 64	
Tabla 19.- Análisis de componentes principales en muestras de aguas (año 2021). 64	

Índice de Figuras

Figura 1.- Ubicación de la cuenca del río Duero. Fuente: Silva et al. (2013).	24
Figura 2.- Mapa de ubicación de sitios de muestreo de aguas.	27
Figura 3.- Mapa de ubicación de sitios de muestreo de suelos.....	29
Figura 4.- Diagrama de clasificación de aguas de riego.	41
Figura 5.- Diagrama de Piper para muestras de agua 2020.....	45
Figura 6.- Diagrama de Piper para muestras de agua 2021.....	46
Figura 7.- Clasificación por CAJ de sitios de muestreo de aguas (muestras 2020). ..	65
Figura 8.- Clasificación por CAJ de sitios de muestro de aguas (muestras 2021). ..	66

Resumen

El agua y el suelo son recursos esenciales para la realización de las distintas actividades humanas, en especial para la agricultura, que es la actividad que consume la mayor cantidad de agua disponible y le da un uso intensivo al suelo. Sin embargo, son la agricultura y las demás actividades antropogénicas, las que han contaminado las diferentes fuentes hídricas y el suelo, introduciendo compuestos químicos, como los contaminantes orgánicos, los cuales presentan efectos tóxicos en el ambiente y cuya presencia en suelos y agua ha pasado inadvertida. El objetivo principal de esta investigación fue caracterizar las propiedades físico-químicas y contenido de compuestos orgánicos semi-volátiles (COSV) de las aguas y suelos agrícolas de la cuenca del río Duero. Para lograr esto, se tomaron en dos fechas (febrero 2020 y febrero 2021), muestras de agua en 12 sitios a lo largo del río Duero y determinar sus propiedades físico-químicas (pH, CE, SDT, CO_3 , HCO_3 , Ca, Mg, Na, K, SO_4 , Cl, P, B, NO_3 , NH_4 , metales tóxicos disueltos), así como también muestras de suelo agrícola en 10 sitios, con historial de riego con estas aguas y determinar sus propiedades (pH, CE, textura, % MO, CIC, BI, B, P, y micronutrientes); además se analizó el contenido de COSV (mediante GC/MS) en ambas matrices de estudio. Los datos obtenidos se sometieron a análisis estadístico multivariado: análisis de componentes principales (ACP) y clasificación ascendente jerárquica (CAJ). Los resultados muestran que las aguas del río presentan una tendencia a la acidificación y salinización a lo largo de la corriente, así como un incremento en la concentración de los contaminantes. Los suelos resultaron con pH neutro a medianamente alcalino (6.8 - 8.6), CE de salinidad despreciable a muy ligeramente salinos (0.2 – 1.8 dS m⁻¹) y contenido de M.O. de 1.7 a 12.2 %. El ACP mostró que el 84 % de la varianza se asocia a dos factores, que se relacionan con el origen de las aguas; el análisis CAJ indicó que el río se puede dividir en dos tramos respecto a la concentración de contaminantes. En relación con los residuos de plastificantes, se detectó el DEHP y DBP en concentraciones de nd - 7.25 y nd - 1.20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (suelos), y nd - 7.20 y 1.45 - 32.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (agua), respectivamente.

Abstract

Water and soil are essential resources for carrying out different human activities, especially for agriculture, which is the activity that consumes the largest amount of available water and makes intensive use of the soil. However, it is agriculture and other anthropogenic activities that have contaminated the different water sources and the soil, introducing chemical compounds, such as organic pollutants, which present toxic effects in the environment and whose presence in soils and water has passed unnoticed. The main objective of this research was to characterize the physical-chemical properties and content of semi-volatile organic compounds (SVOC) of the waters and agricultural soils of the Duero river basin. To achieve this, water samples were taken on two dates (February 2020 and February 2021) at 12 sites along the Duero River and their physico-chemical properties (pH, EC, TDS, CO_3 , HCO_3 , Ca, Mg, Na, K, SO_4 , Cl, P, B, NO_3 , NH_4 , dissolved toxic metals) were determined, as well as samples of agricultural soil in 10 sites, with a history of irrigation with these waters and determine their properties (pH, EC, texture, % OM, CEC, BI, B, P, and micronutrients); In addition, the SVOC content was analyzed (by GC / MS) in both study matrices. The data obtained were subjected to multivariate statistical analysis: principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA). The results show that the river waters show a tendency to acidification and salinization along the current, as well as an increase in the concentration of pollutants. The soils resulted with neutral to moderately alkaline pH (6.8 - 8.6), EC of negligible salinity to very slightly saline (0.2 - 1.8 dS m^{-1}) and content of O.M. from 1.7 to 12.2 %. The PCA showed that 84 % of the variance is associated with two factors, which are related to the origin of the waters; The HCA indicated that the river can be divided into two sections with respect to the concentration of pollutants. Regarding plasticizer residues, DEHP and DBP were detected in concentrations of nd - 7.25 and nd - 1.20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (soils), and nd - 7.20 and 1.45 - 32.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (water), respectively.

1. Introducción

El agua es el recurso natural con mayor abundancia en el planeta, pues ocupa cerca del 71 % del total de la superficie terrestre, encontrándose distribuida en ríos, lagos, océanos, aire y subsuelo donde se encuentra distribuida. Es un elemento de la naturaleza que integra los ecosistemas, esencial para mantener la vida en el planeta y constituyendo un factor imprescindible para el desarrollo de los procesos biológicos (Paredes, 2013).

El agua es un bien de primera necesidad para los seres vivos, es importante porque constituye el 80 % de los cuerpos de la mayoría de los organismos, es un solvente excepcional, su capacidad calorífica es alta, es partícipe de muchos procesos metabólicos, posee un alta constante dieléctrica y tensión superficial, entre otras propiedades importantes (Fernández, 2012). Pero también es esencial para el crecimiento y mantenimiento económico de una región, a través de actividades como la pesca, la producción de energía, la industria, el transporte, el turismo y sobre todo la agricultura (Paredes, 2013).

Por otro lado, el suelo es un recurso clave para mantener la vida en el planeta, esto debido a las distintas funciones que presenta como ser el principal soporte para la vegetación, la infraestructura y el hábitat de la biodiversidad, es fundamental para la agricultura (actividad económica fundamental en muchas regiones del mundo y del país) y es partícipe esencial en el funcionamiento de cualquier ecosistema. El suelo es un recurso que nos brinda muchos servicios ambientales, pero al igual que el agua, los bosques o los minerales, es un recurso finito cuya renovación lleva un amplio periodo de tiempo. Sin embargo, el suelo se encuentra bajo una creciente presión de deterioro y contaminación, debido al crecimiento poblacional y los patrones insostenibles de producción y consumo globales; además de que no es considerado en las políticas públicas como un recurso patrimonial ni ambiental de primer orden y de la percepción errónea de que es un recurso rápidamente renovable, llevando todo esto a la falta de cuidado y mantenimiento de los suelos (SEMARNAT, 2018).

En este sentido, el agua y el suelo han permitido el desarrollo de una de las regiones más importantes del estado de Michoacán, como es la cuenca del río Duero, zona con alta disponibilidad de agua y suelo fértil, donde se ubica el Valle de Zamora y parte de la Ciénega de Chapala (Silva et al., 2013). Esta región destaca por su producción agrícola de cultivos de granos, hortalizas y frutillas como la fresa, teniendo esta mayor importancia en la región, pues su producción es conocida internacionalmente de alto nivel (Zamora & Riveros, 2016; Silva et al., 2013). Esto ha permitido el desarrollo económico de la región, pues ha dado pie al crecimiento de la zona metropolitana de Zamora, importante en actividades urbanas e industriales.

A pesar de que el río Duero es una de las principales fuentes de agua para riego en la región, no se ha tenido un manejo y tratamiento adecuado que permita la preservación de este recurso hídrico. Esto ha llevado a la contaminación del río Duero, debido a que en él se vierten aguas residuales de drenajes urbanos, así como desechos agrícolas, urbanos e industriales, trayendo como consecuencia degradación del ambiente, desaparición de fauna silvestre, contaminación del suelo, y representa un peligro sanitario para la población.

Dentro de los contaminantes ambientales los que han adquirido más relevancia en los últimos años, son los llamados contaminantes emergentes, que son todos aquellos compuestos químicos provenientes de productos fármacos, hormonas, detergentes, plaguicidas, plastificantes, productos de cuidado personal y drogas de abuso, que tienen alta persistencia en el ambiente y baja degradación, así como el potencial de generar un impacto ecológico y generar efectos adversos en la salud (Gil et al., 2012; Robledo et al., 2017).

A pesar de que se han realizado múltiples investigaciones en las aguas del río Duero, todas estas recaen en la medición del grado de contaminación con base en distintos parámetros físico-químicos, y determinando la calidad del agua para su viabilidad como fuente de riego agrícola. De esta manera se ha pasado inadvertido el estudio de contaminantes emergentes, para observar si existe la presencia de algún compuesto que represente un peligro de ecotoxicidad o de efectos en la salud humana. Es por esto por lo que el objetivo de esta investigación es, además de analizar las propiedades

físico-químicas, caracterizar el contenido de contaminantes orgánicos semi-volátiles en las aguas superficiales y suelos agrícolas de la cuenca del río Duero.

2. Planteamiento del Problema

El agua y el suelo son recursos esenciales para la realización de las distintas actividades humanas, en especial para la agricultura, que es la actividad que consume la mayor cantidad de agua disponible y le da un uso intensivo al suelo. Sin embargo, el uso desmedido del agua, la falta de políticas ambientales para su aprovechamiento, así como la falta de un organizado sistema de drenaje y tratamiento de aguas residuales han generado una severa contaminación de las fuentes hídricas, donde se vierten continuamente desechos urbanos, industriales y agrícolas. Por otro lado, el uso intensivo de los suelos para la agricultura y la gran cantidad de agroinsumos químicos utilizados (plaguicidas, fertilizantes, combustibles, entre otros) que son lixiviados y transportados por el agua, terminan contaminando aún más las aguas superficiales, y al ser estas una fuente de agua para riego de los cultivos, la presencia de contaminantes orgánicos como los compuestos orgánicos semi-volátiles (COSV), pueden ser adsorbidos en el suelo y las plantas, y potencialmente contaminar las fuentes de aguas subterráneas, representando un peligro ambiental para los seres vivos y finalmente afectar la salud humana.

Debido al reciente interés en el estudio de la presencia ambiental de estos COSV, considerados contaminantes emergentes, es que se cuenta con pocas investigaciones en este campo de los contaminantes ambientales, siendo así que su estudio había sido escaso debido a la falta de métodos y técnicas para su extracción, identificación y cuantificación. A pesar de que hoy en día existen las técnicas adecuadas para investigar estos compuestos en el ambiente, los estudios de este tipo se concentran en países de la Unión Europea y en Estados Unidos. En tanto que en nuestro país existen aún pocos estudios de la presencia de estos contaminantes orgánicos en el ambiente, siendo necesario realizar investigaciones que nos ayuden a estudiar su

dinámica, transporte y los potenciales efectos que puedan presentar en el ambiente, la biota y la salud humana.

3. Antecedentes

El desarrollo industrial y tecnológico han permitido la producción de múltiples compuestos químicos sintéticos, que, en conjunto con el crecimiento de la población humana, han traído como consecuencia la acumulación de sustancias en el ambiente, principalmente en el suelo y los cuerpos de agua. Estos compuestos denominados contaminantes emergentes son considerados un potencial amenazador para el ambiente y para la salud. Sin embargo, el estudio de la presencia de estos contaminantes en el ambiente era mínimo, pues ante la falta de técnicas y equipos adecuados no era posible llevarlas a cabo.

Aun con la falta de las técnicas adecuadas los primeros estudios para la determinación de estos contaminantes se presentan en el siglo pasado, en la década de 1950 con investigaciones acerca de la presencia de DDT en el ambiente. A partir de aquí y en años posteriores se realizaron estudios relacionados con la presencia de sustancias en el ambiente, como el 1,4-dioxano, N- nitrosodimetilamina, metil terc-butil éter, por mencionar algunos (Halden, 2015).

Ante la falta ya mencionada de técnicas y tecnologías, propició la falta de investigaciones de estos contaminantes, llegando a ser su presencia casi desapercibida por mucho tiempo. Sin embargo, a partir de la década de los 2000 y ya con nuevas tecnologías, comienza a surgir de nuevo el interés por el estudio y presencia de estos contaminantes en el ambiente, sobre todo en fuentes de agua donde es de particular importancia tener en cuenta la calidad de esta y por ser el principal receptor de las sustancias contaminantes; es a partir de este año donde se emplea de manera más amplia el término de contaminante emergente, donde la última palabra hace alusión al continuo descubrimiento de nuevas sustancias con presencia en el ambiente (Reinoso, Serrano, & Orellana, 2017).

En años recientes se han realizado investigaciones en muchos países, donde se han determinado estos contaminantes en fuentes de aguas superficiales y subterráneas, donde destacan los estudios en las plantas tratadoras de aguas residuales (PTAR) y se ha demostrado no es posible la completa eliminación de estos contaminantes y que por consecuente son depositados en ríos y de ahí a los cuerpos de agua. Ejemplos de estos estudios realizados está el realizado en la cuenca del río Llobregat, en España, donde se detectó la presencia de diversos compuestos químicos provenientes de pesticidas, fármacos, hormonas, drogas de abuso, productos de cuidado personal, sustancias perfluoradas y compuestos orgánicos industriales (Banjac et al., 2015). En el río Grand, al sur de Ontario en Canadá, un río impactado por las actividades agrícolas y urbanas, se detectaron edulcorantes artificiales en altas cantidades, en comparación con otros estudios, y donde destaca la presencia de sucralosa (21 µg/L), ciclamato (0.88 µg/L), sacarina (7.2 µg/L) y acesulfame (Spoelstra, Schiff, & Brown, 2013). Y en aguas residuales del río de la Plata en Montevideo, Uruguay, en donde los compuestos encontrados están fármacos (diclofenaco, ibuprofeno, carbamazepina), estimulantes (cafeína, nicotina), pesticidas (atrazinas, DEET, trifluralina), antimicrobianos (triclosan) y plastificantes (bisfenol A, bis(2-etilhexil) ftalato) (Pérez, et al., 2013).

En México en los últimos años también se han realizado estudios para la determinación de contaminantes emergentes en aguas residuales, como el trabajo realizado por Peña y Castillo (2015) en donde se analizaron los influentes y efluentes de tres PTAR de la Ciudad de México (Ciudad Universitaria, Coyoacán y Cerro de la Estrella), encontrando principalmente ibuprofeno, naproxeno, triclosan, clorofeno y bisfenol A, compuestos provenientes de productos de cuidado personal y de fármacos. También en la Ciudad de México se realizó un estudio donde se analizaron distintas fuentes de aguas superficiales y subterráneas que abastecen la red pública de agua potable, encontrando así la presencia de fármacos como ácido salicílico, naproxeno, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno y gemfibrozilo, plastificantes como el butilbencilftalato (BBP), el di-2-etilhexilftalato (DEHP) y bisfenol A (BPA), y el 4-nonilfenol (4-NF) proveniente de pesticidas (Félix, Durán, & Jiménez, 2013). Por otro lado, se han realizado estudios sobre la incidencia y adsorción de contaminantes en

suelos irrigados con aguas residuales, como es el caso de los trabajos realizados por Gibson et al. (2010) en el Valle de Tula, donde se detectó en los suelos agrícolas la presencia de fármacos como el ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco y la carbamazepina, destacando en importancia la carbamazepina por su mayor movilidad y persistencia en el ambiente; y el trabajo realizado por Murillo et al. (2012) en donde se analizó el grado de adsorción de contaminante en tres tipos de suelos agrícolas y se detectó la presencia de plastificantes como el DEHP y el 4-NF, provenientes de la irrigación de cultivos con aguas residuales sin tratar.

Otro de los trabajos donde se ha determinado la presencia de contaminantes orgánicos en el ambiente, es el realizado por Rodríguez, y colaboradores en el 2019, donde se realizó una investigación en la cuenca del río Ayuquila-Armeria para determinar la presencia y cuantificación de plaguicidas en las aguas superficiales del río, y la relación con los plaguicidas más comercializados de la región. En los resultados obtuvieron la presencia de plaguicidas en la mayoría de las muestras obtenidas (66 %), siendo los más frecuentes ametrina, dimetoato y diazinón. Además, se observó que las muestras obtenidas en los sitios cercanos a agricultura intensiva presentaron mayor número de plaguicidas detectados (Rodríguez et al., 2019).

En este sentido es importante analizar el agua de riego y los suelos irrigados con aguas residuales en zonas agrícolas de importancia, como es el caso de la cuenca del río Duero, zona de importante producción agrícola, sobre todo en el cultivo de fresa que es de importancia internacional por ser un cultivo de demanda y exportación en varios países. Sin embargo, a pesar de los múltiples efectos que tienen los contaminantes emergentes en el ambiente y la salud, así como se persistencia en el ambiente, se carece de estudios en fuentes de aguas y suelos de la región del río Duero que muestren la presencia de estos compuestos químicos sintéticos y si representan un potencial peligro para el ambiente y la salud de la población.

4. Hipótesis

Las aguas y suelos agrícolas de la cuenca del río Duero están sometidos a un creciente deterioro en su calidad química por la acumulación de contaminantes inorgánicos y compuestos orgánicos derivados de plastificantes como los ftalatos.

5. Objetivos

Objetivo general: Analizar las tendencias espacio-temporales de la acumulación de contaminantes químicos en las aguas y suelos de la cuenca del río Duero, identificar las fuentes de estos contaminantes y revisar la normatividad internacional y nacional implementada para el control de los compuestos identificados.

Objetivos específicos:

- Determinar la variación espacio-temporal de los contaminantes químicos en las aguas del río Duero.
- Analizar la relación de las propiedades físico-químicas del agua del río Duero y el contenido de contaminantes químicos orgánicos derivados de plastificantes (ftalatos).
- Identificar el tipo, concentración y fuentes de contaminantes orgánicos derivados de plastificantes (ftalatos) en suelos agrícolas irrigados con aguas del río Duero.
- Determinar la relación de las propiedades físico-químicas de los suelos agrícolas con los tipos y concentración de contaminantes orgánicos identificados en estas matrices.
- Revisar las normativas nacionales e internacionales para el control de los contaminantes orgánicos derivados de plastificantes en el ambiente, buscando

identificar algunos factores que pueden estar limitando la aplicación de estas normativas en la zona de estudio.

6. Marco teórico

6.1 Uso del agua en México

El agua renovable es definida como aquella cantidad máxima de agua que es factible de utilizar anualmente en un país al año, sin afectar el ecosistema. Esta equivale a la que es renovada por la lluvia. En México la cantidad de agua renovable asciende a los 451 585 millones de m³ de agua al año (CONAGUA, 2018).

Por otro lado, de acuerdo con el uso que se le da al agua, estos se pueden clasificar en usos consuntivo y no consuntivo. Los primeros hacen referencia a los procesos en los cuales hay pérdidas volumétricas de agua, es decir, que el agua que es abastecida es menor a la que se recupera en la fuente de abastecimiento. Entre los usos de tipo consuntivo podemos mencionar el uso industrial, agrícola, pecuario y público-urbano (doméstico, comercial y de servicios) (FCEA, 2006).

Los usos no consuntivos son aquellos en los que no hay pérdidas o estas son mínimas, la cantidad de agua que sale es cercana a la que es abastecida al proceso. Ejemplos de estos usos se encuentran el uso para generación de energía en las hidroeléctricas, la acuacultura, la navegación y el uso ambiental (FCEA, 2006).

En México cerca del 77 % del agua es destinada al uso en las actividades agrícolas, un 14 % para el abastecimiento de la red pública, otro 5 % en las termoeléctricas para la generación de energía y 4 % es destinado para las distintas actividades industriales. De esta manera la mayoría del agua disponible y capaz de ser utilizada en el país es destinada al uso agrícola y las actividades relacionadas a ésta (Jiménez, Torregrosa, & Aboites, 2010).

6.2 Riego y agricultura en México

La actividad que consume la mayor cantidad de agua en México es la agricultura. Según la CONAGUA (2018) las superficies bajo siembra comprenden cerca de 30

millones de hectáreas agrícolas, de las cuales 6.5 millones están bajo sistema de riego y el resto son de temporal.

Siendo así que datos de la CONAGUA (2018) indican que, de cada 100 litros de agua empleados en México, 76 son con destinado al uso agrícola, y de estos 48.3 litros provienen de fuentes de aguas superficiales ya sean ríos, lagos o presas comprendiendo así la mayor red de abastecimiento del sistema de riego; en tanto que 27.7 litros provienen de fuentes de agua subterráneas.

6.3 Contaminantes emergentes

En las últimas décadas se han desarrollado distintos compuestos químicos para satisfacer las demandas industriales y sociales. Sin embargo, dichas sustancias no están reguladas y su presencia en el ambiente, así como sus efectos han pasado desapercibidos. Estas sustancias que pueden ser peligrosas para el ambiente y que por tal motivo han sido de reciente interés, se les ha llamado contaminantes emergentes, de las cuales es importante seguir realizando investigaciones para conocer los impactos que puedan presentar tanto en el ambiente como en la salud humana (Reinoso, Serrano, & Orellana, 2017).

Los contaminantes emergentes son compuestos de distinto origen y naturaleza química, y entre estos compuestos están: compuestos perfluorados, plaguicidas, retardantes de llamas, plastificantes, productos de cuidado personal, compuestos farmacéuticos, drogas de abuso, entre otros. En los últimos años con la creación de nuevos métodos analíticos y más sensibles, ha permitido advertir de la presencia de estos compuestos en el ambiente. Por otro lado, a nivel mundial no existe una regulación bajo alguna legislación para estos compuestos considerados contaminantes, y que se han considerado perjudiciales tanto para el medio ambiente como para la salud humana, debido a los efectos nocivos que se ha observado que pueden causar en los organismos, como disrupción endocrina, bioacumulación y toxicidad crónica (Pérez, 2020).

Se caracterizan por su alta persistencia y por ser de degradación baja en el ambiente. Sin embargo, sin importar su persistencia en el ambiente, pueden causar efectos negativos, puesto que son continuamente introducidos al ambiente. Dentro de los CE están diversos productos, como los detergentes, los productos farmacéuticos, hormonas, las drogas de abuso, productos de cuidado personal, edulcorantes, plaguicidas, plastificantes, fragancias, aditivos de gasolinas y retardadores de llama (Robledo et al., 2017).

6.4 Compuestos Orgánicos Semi-Volátiles

Los compuestos orgánicos semivolátiles son moléculas con volatilidad intermedia, son abundante tanto en la fase gaseosa como en la fase condensada a presiones y temperatura ambiente. Los COSV son compuestos orgánicos con presiones de vapor entre 0.1 y 10^{-7} mmHg, presentan puntos de ebullición entres los 100 y 325 °C. Estos compuestos son moléculas derivadas de hidrocarburos, es decir, contienen en su estructura átomos de carbono e hidrogeno, pero además contienen elementos como el oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre, nitrógeno, fósforo, entre otros. Los COSV se encuentran en varios productos de uso industrial, agrícola y doméstico, de donde son liberados al ambiente y llegan a convertirse en contaminantes. Estos contaminantes orgánicos están compuestos por plaguicidas, retardantes de llamas, plastificantes (ftalatos), agentes de limpieza, productos de cuidado personal y los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA), derivados de la combustión. Estos compuestos son persistentes en el ambiente, pues no son biodegradables, son liposolubles por lo que son bioacumulables en los cuerpos de muchos animales. En cuanto a los efectos en animales y la salud humana, se ha visto que son disruptores endocrinos, pueden retardar el desarrollo reproductivo masculino, tienen efecto potencial como carcinogénicos, así como pueden llegar a dañar el sistema nervioso central (Weschler & Nazaroff, 2008).

6.5 Tipos de COSV

Como ya se mencionó, el grupo de los COSV comprende diferentes tipos de sustancias químicas orgánicas, que se encuentran en diferentes tipos de productos donde son utilizados, y de los cuales se explicarán a continuación.

6.5.1 Plaguicidas

Son productos químicos utilizados para controlar plagas (insectos, ácaros, hongos, bacterias, virus, nematodos, caracoles, roedores y malezas) que dañan los cultivos. Su papel en la agricultura es de importancia a la hora de mantener los niveles de productividad y rentabilidad en un régimen alto. Sin embargo, no se tienen un uso adecuado y controlado de estos productos, por lo que son utilizados indiscriminadamente y liberados en grandes cantidades al ambiente (Gallardo, 2018). La alta persistencia de los plaguicidas en las matrices ambientales se debe principalmente a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales están influenciadas por factores climáticos, como el viento, la temperatura, el contenido de humedad, la radiación solar, por mencionar algunas (Sierra et al., 2019). Existen diferentes tipos de plaguicidas, pudiendo clasificarlos en los siguientes tipos:

- Organofosforados: son ésteres del ácido fosfórico y sus derivados, son muy utilizados en la agricultura, pero son altamente tóxicos, son compuestos liposolubles, por lo que tienen capacidad de absorberse y acumularse en los tejidos grasos de los organismos. Ejemplos de estos plaguicidas son: diclorofention, fenclorfos, clorpirifos, etion, metidation, etil paratión, entre otros (Gallardo, 2018).
- Organoclorados: son compuestos químicos sintéticos de alto espectro, que presentan alta estabilidad química, presentan alta solubilidad en grasas e insolubilidad en agua. Son utilizados en productos agrícolas, pero también en productos domésticos para la eliminación de insectos caseros. Entre los principales insecticidas organoclorados podemos encontrar: trifluralin, DDT, DDD, lindado, heptaclor, aldrina, dieldrina, hexaclorobenceno, entre otros (Gallardo, 2018).

- Organonitrogenados: estos se basan en un grupo de herbicidas comúnmente llamados triazinas. A pesar de que son muy utilizados, poco se sabe de sus posibles efectos en la salud humana, aunque parece ser que tienen un efecto disruptor endocrino en el sistema nervioso central. Algunos de los plaguicidas organonitrogenados son: atracina, simacina, trietacina, ametricina, terbumeton, entre otros (Gallardo, 2018).

6.5.2 Retardantes de llama

Estos son una variedad de sustancias que se agregan a diversos materiales utilizados en la industria o para la fabricación de múltiples productos, dichos materiales se pueden combustionar, y se le añaden retardantes de llama para evitar que se incendien o para disminuir la propagación del fuego. Estas sustancias tienen diferentes composiciones químicas, con diferentes propiedades y estructuras moleculares, que suelen combinarse entre sí para lograr una mayor eficacia (Rocha, Peralta, & Zavala, 2015).

Entre los retardantes de llamas más utilizados hoy en día están los éteres de bifenilos polibromados (PBDE); antes de la industrialización y uso de estos compuestos (PBDE) como retardantes de llama, los más utilizados fueron los bifenilos policlorados (PCB) y los bifenilos polibromados (PBB), sin embargo, estos fueron prohibidos en Estados Unidos debido a la toxicidad que presentaban. Debido a la efectividad para generar radicales libre que reaccionan con el oxígeno del aire, es que estos compuestos halogenados son aptos en su uso como retardantes de llama. La efectividad de los compuestos halogenados incrementa de acuerdo con el tamaño de la molécula que posean, ya sea yodo (I), bromo (Br), cloro (Cl) y flúor (F). De los cuatro halógenos utilizados en la industria de los retardantes de llama no todos son recomendables para su uso como tal, debido a sus características químicas, siendo los organoclorados y los organobromados, los compuestos más eficientes en el uso de retardantes de llamas debido a su alta eficiencia y baja descomposición en altas temperaturas (Rocha, Peralta, & Zavala, 2015).

6.5.3 Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son moléculas apolares que no presentan cargas y cuya estructura está formada solamente por carbono e hidrógenos en posición de múltiples anillos aromáticos fusionados. Estos compuestos se generan a partir de la combustión incompleta de otros compuestos orgánicos, estos no se encuentran aislados pues más bien se presentan como una mezcla. La aparición de estos compuestos en el ambiente puede deberse a procesos naturales como erupciones volcánicas, incendios forestales, la quema de madera o carbón para cocinar o conservar alimentos (ahumado y asado de los alimentos). Pero también, los HAP pueden provenir de productos químicos industriales, pues estos compuestos son utilizados para la elaboración de fármacos, la producción de pesticidas, plásticos y tintas; así como también se encuentran en el petróleo, el asfalto de las carreteras o en la creosota, que proviene del alquitrán y es utilizada en la impermeabilización de la madera (Herrera, 2020).

Los HAP se pueden clasificar en petrogénicos y pirogénicos, según sea su origen; los petrogénicos provienen de derrames de petróleo tanto crudo como refinado y contienen en su estructura dos o tres anillos de benceno, en tanto que los pirogénicos provienen de la quema de combustibles fósiles o de material orgánico (incendios forestales, quema de residuos, quema de leña), y presentan en su estructura de dos a cuatro anillos de benceno fusionados. Estas sustancias no presentan polaridad, son hidrofóbicas, su estabilidad en el ambiente es alta, se adhieren fuertemente a los sedimentos, presentan alta toxicidad y bioacumulación en los organismos, así como resistencia a la degradación por microorganismos. Estas propiedades presentes en los HAP se deben a los anillos fusionados que presentan en su estructura, y son causa de diversos y complejos problemas ambientales (Amaringo et al., 2019).

El grupo de los HAP comprende más de 100 sustancias diferentes, que como ya se mencionó se forman durante la combustión incompleta de los compuestos orgánicos. De todas estas sustancias consideradas como HAPs, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) agregó 16 a la lista de contaminantes orgánicos persistentes debido a la persistencia y toxicidad que estas

han presentado. Ejemplos de estos HAP considerados por la EPA en su lista son: naftaleno, acenafteno y fenantreno, de bajo peso molecular; y pireno, benzoantraceno y benzopireno, de alto peso molecular (Chay et al., 2019).

Un aspecto importante de los HAP es su peso molecular, pues de este depende la facilidad con que se dispersan en el ambiente y la complejidad de estos. Así, los HAP son emitidos al ambiente a través de las distintas actividades humanas, las de bajo peso molecular se presentan en fase gaseosa siendo ideales para su dispersión en la atmósfera; mientras que los de un peso molecular mayor tienen afinidad a las partículas como la ceniza y la materia orgánica del suelo, lo que los vuelve más persistentes en el ambiente. Esta característica de los HAP de dispersarse fácilmente en el ambiente ya sea en fase gaseosa o adherido a partículas ayudados por las corrientes de aire, es lo que favorece el recorrido de grandes distancias, detectando estas sustancias en matrices alejadas del lugar donde se emitieron (Álvarez et al., 2018)

Entre los efectos en la salud humana que han presentado los HAP se encuentra el cáncer de piel, de pulmón y gastrointestinal; también se han asociado con el desarrollo enfermedades cardiovasculares, nacimientos prematuros, un bajo desarrollo cognitivo en niños y bajo peso al nacer (Palacios Ramírez, y otros, 2018). En cuanto a la extracción de HAPs existen distintas metodologías y técnicas de extracción, el uso de cada una de ellas dependerá de la matriz de la cual se quieran extraer, ya sea suelo, agua o sedimento. Las distintas técnicas utilizadas para la extracción de HAPs son: extracción tipo Soxhlet, la extracción con fluidos supercríticos, extracción por microondas, extracción por ultrasonidos, la extracción por sonicación, la saponificación, y más recientemente la extracción en fase sólida magnética (Aramburo, 2017; Amaringo et al., 2019).

6.5.4 Ésteres de ftalato

Los ésteres de ftalato o ftalatos provienen del ácido ftálico, hablando químicamente se dice que son diésteres sintéticos que provienen del ácido dialquilo ftálico, es decir, un ácido dicarboxílico aromático donde dos grupos carboxilos se ubican en los carbonos adyacentes del anillo bencénico y que pueden alquilo, bencilo, fenilo, cicloalquilo o

grupos alcoxi. Poseen tres isómeros siendo el ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico (grupos carboxilo en posición orto, para y meta, respectivamente). Los ftalatos son compuestos estables y líquidos a temperatura ambiente, inodoros e incoloros, de aspecto aceitoso, de baja volatilidad y poca solubilidad en el agua (Pérez et al., 2017; Badia et al., 2018).

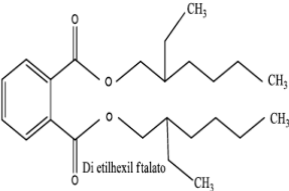
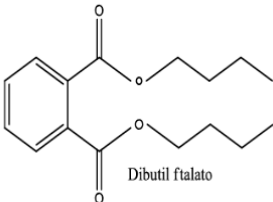
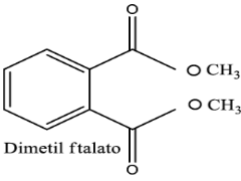
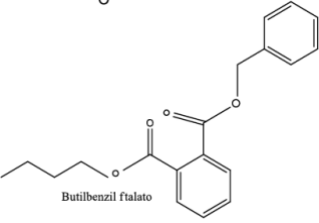
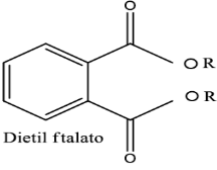
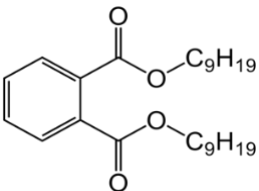
Los ftalatos se pueden clasificar de acuerdo a su peso molecular; los ftalatos de alto peso molecular como el dietil hexil ftalato (DEHP), diisononil ftalato (DINP), el benzil butil ftalato (BBzP) y didisododecil ftalato (DIDP) son poco solubles en agua y son los que mayormente se utilizan como plastificantes para aumentar la flexibilidad y resistencia del PVC; los de bajo peso molecular como el dimetil ftalato (DMP), dietil ftalato (DEP) y el dibutil ftalato (DBP) son ligeramente solubles en agua y se emplean comúnmente como disolventes y lubricantes industriales, y en cosméticos y productos de cuidado personal (Badia et al., 2018; Ramos, Esteban, & Castaño, 2015).

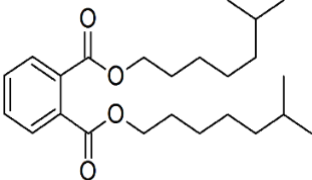
6.5.4.1 Tipos y usos de los ftalatos

Los principales tipos de ftalatos y los más utilizados a nivel mundial son: el DEHP, DINP, DIDP, DMP, DEP, DBP y el BBP; de estos el más utilizado y producido a nivel mundial es el DEHP. Los ftalatos se utilizan principalmente como plastificantes, volviendo el plástico más flexible, en todo tipo de productos industriales, como cosméticos, envases para alimentos, calzado, cables eléctricos, en dispositivos y material de uso médico, en productos de cloruro de polivinilo (PVC), juguetes, entre otros. El PVC es uno de los productos donde se utiliza la mayor cantidad de ftalatos, principalmente DEHP, para darle más flexibilidad, fuerza y resistencia a la variación de temperaturas de este, y puede llegar a contener entre el 20 y 40 % en masa del PVC (Pérez et al., 2017; Badia et al., 2018).

En la tabla 1 se presentan los principales tipos de ftalatos utilizados, su estructura y fórmula química y los usos que se dan en cada uno de estos.

Tabla 1.- Principales tipos y usos de ftalatos.

Nombre	Estructura	CAS / Fórmula	Propiedades y Usos
<p>Dietil exil ftalato DEHP</p>	 <p style="text-align: center;">Di etilhexil ftalato</p>	<p>117-81-7 $C_{24}H_{38}O_4$</p>	<p>Principalmente como plastificante del PVC en productos como mangueras, cortinas de baño, pañales, empaques para alimentos; equipo médico como bolsas de sangre, guantes, catéteres y tubos para fluidos; en perfumes, como aditivo en pinturas, tintes y materiales de embalaje.</p>
<p>Dibutil ftalato DBP</p>	 <p style="text-align: center;">Dibutil ftalato</p>	<p>84-74-2 $C_{16}H_{22}O_4$</p>	<p>En tintas de impresión, aditivo para perfumes, fijadores para cabello, insecticidas, desodorantes, esmaltes de uñas, cosméticos y en el PVC.</p>
<p>Dimetil ftalato DMP</p>	 <p style="text-align: center;">Dimetil ftalato</p>	<p>131-11-3 $C_{10}H_{10}O_4$</p>	<p>Se encuentra en juguetes, empaques para alimentos, cepillos dentales, herramientas y partes de automóvil.</p>
<p>Butil bencil ftalato BBP</p>	 <p style="text-align: center;">Butilbencil ftalato</p>	<p>85-68-7 $C_{19}H_{20}O_4$</p>	<p>En desodorantes y aromatizantes, adhesivos, cosméticos y como plastificante en bolsas de vinilo.</p>
<p>Dietil ftalato DEF</p>	 <p style="text-align: center;">Dietil ftalato</p>	<p>84-66-2 $C_{12}H_{14}O_4$</p>	<p>Como disolvente, tintas, selladores, adhesivos, como vehículo de fragancias en cosméticos, gomas de borrar, pinturas, fijadores, y como plastificante del acetato de celulosa y del PVC.</p>
<p>Diisonil ftalato DINP</p>		<p>28553-12-0 $C_{26}H_{42}O_4$</p>	<p>En juguetes, suelas de zapatos y como plastificante del PVC (usado hasta en un 95 % en peso).</p>

Diisooctil ftalato		27554-26-3	Plastificante para el PVC, resinas vinílicas, de celulosa y acrilato, en el caucho sintético, y en empaques para alimentos.
DIOP		$C_{24}H_{38}O_4$	

Elaboración propia con información de “National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary” <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>; (Perez et al., 2017; Garcia, Amaya, Bustamante, Reyes, & Sanchez, 2018).

6.5.4.2 Transporte en el ambiente

El amplio uso de los ftalatos se debe a lo atractivo de sus propiedades químicas, a su bajo costo de producción, la facilidad de su uso y a la falta de alternativas capaces de sustituir a los ftalatos, lo que ha llevado a la enorme producción actual de los ftalatos (Benjamin et al., 2015). La principal causa de la presencia en el ambiente de los ftalatos es debido a su uso como plastificantes, pues estos compuestos no se unen químicamente al polímero, lo cual provoca fácilmente su desprendimiento de la matriz polimérica provocando su migración y presencia en el ambiente. Esta liberación gradual de los ftalatos ha causado un problema ambiental, pues estos compuestos llegan a estar presentes en el aire, agua, suelo, sedimentos e incluso en los alimentos (Perez et al., 2017; Badia et al., 2018).

En el agua la presencia de los ftalatos se debe a los flujos de las aguas residuales industriales (principalmente de las industrias fabricantes de plásticos y cosméticos), las aguas residuales urbanas (en donde provienen de fragancias y cosméticos), la escorrentía superficial y los lixiviados de vertederos que contienen residuos de plásticos (Perez et al., 2017). Estos compuestos son transportados por el agua adheridos a partículas coloidales y materia orgánica en suspensión, y debido a sus propiedades físico-químicas que le confieren alta persistencia en el ambiente estos compuestos llegan a estar presentes, además de las aguas residuales, en aguas superficiales e incluso en aguas subterráneas (Murillo et al., 2012).

La presencia en el aire ocurre durante su producción y el uso indiscriminado en la industria, y la volatilización durante el uso y combustión de los productos que los contienen; una vez en el aire, los ftalatos se transportan adheridos a partículas en suspensión para después ser depositados en otras matrices ambientales (Ramos et

al., 2015). En los suelos su presencia se da durante la irrigación de los cultivos con aguas residuales tratadas y sin tratar, el uso de biosólidos y por el vertido de residuos plásticos. La retención de estos compuestos en el suelo depende de factores como el pH, el contenido y tipo de arcillas, así como de óxidos de hierro que favorecen la presencia de fenómenos electrostáticos; se ha visto que estos compuestos son adsorbidos en el suelo principalmente por la materia orgánica y que un mayor contenido de materia orgánica implica mayor adsorción de los ftalatos (Murillo et al., 2012).

En los alimentos la presencia se debe a la transferencia de los ftalatos desde el empaque de donde son desprendidos al no estar unidos por enlaces covalentes al polímero del empaque. El contenido de ftalatos en los alimentos es mayor cuando estos son ricos en grasas, debido a la propiedad lipofílica de los ftalatos que propicia la acumulación de estos en las moléculas de los lípidos. Otro factor que aumenta la transferencia de estos compuestos a los alimentos es el calor y la presencia de soluciones acuosas ácidas (Perez et al., 2017).

6.5.4.3 Mecanismos de degradación

Se sabe que el mayor repositorio final de los ftalatos son las distintas matrices ambientales, y aunque la persistencia de estos compuestos en el ambiente es alta, existen distintos mecanismos que llevan a cabo su degradación. La degradación de los ftalatos puede suceder tanto en sistemas bióticos como en abióticos, existiendo un mayor predominio de los mecanismos de degradación bióticos. En los procesos abióticos la degradación sucede de manera fotoquímica y por hidrólisis, en tanto que los procesos bióticos ocurren principalmente por biodegradación realizada en su mayoría por bacterias, y algunos hongos, levaduras y algas. La biodegradación representa el método más eficaz para la degradación de los ftalatos en el ambiente (Benjamin et al., 2015).

En comparación a la degradación aeróbica, la degradación anaeróbica sucede de manera muy lenta; de manera general, toda degradación de ftalatos es un proceso de hidrólisis que da como resultado dos alcoholes (que son las cadenas laterales liberadas) y el ácido ftálico. En este sentido, la degradación fotoquímica de los ftalatos

es un proceso natural que ocurre en el agua (o ambientes acuosos), en donde la radiación ultravioleta favorece la ruptura de los enlaces covalentes de estos compuestos, pero la degradación por medio de este proceso es bastante más lenta; la degradación media de la concentración inicial de los ftalatos por esta vía puede ocurrir en un tiempo de 32 hasta 1600 días, como es el caso de la degradación del DEHP. Por otro lado, la degradación por hidrólisis es un proceso que ocurre en dos pasos: en el primer paso sucede una hidrólisis que resulta en un monoéster y un alcohol, seguido de otra hidrólisis que da como resultado el ácido ftálico y un segundo alcohol. La hidrólisis también sucede a velocidades lentas, preferiblemente a un pH neutro y generalmente es mediada por ácidos, bases, iones metálicos y aniones (Benjamin et al., 2015).

La degradación biótica o biodegradación de los ftalatos es un proceso biológico que se ha dado debido a la gran cantidad de plásticos desechados en vertederos, cuerpos de agua y en suelos, lo que ha propiciado el desarrollo de microorganismos capaces de prosperar en estos ambientes contaminados utilizando como fuente de carbono y alimento los ftalatos. Se ha visto que estos microorganismos, que provienen tanto de entornos aeróbicos y anaeróbicos, son capaces de actuar individualmente o en consorcios degradando parcial o totalmente los ftalatos en mucho menor tiempo que la degradación abiótica. Estos microorganismos realizan la degradación por medio de enzimas específicas, por lo que llegan a ser específicos para la degradación de cierto ftalato, lo que a su vez representa el principal obstáculo para su utilización (Benjamin et al., 2015).

El grupo de microorganismos que lidera la biodegradación de los ftalatos son las bacterias, la degradación en estos microorganismos ocurre por medio de una hidrólisis del enlace éster de cada cadena de alquilo y el anillo aromático, formando como resultado un monoéster y después el ácido ftálico. También puede ocurrir una beta-oxidación en el caso de ftalatos de cadenas largas. Y como segunda etapa se lleva a cabo una mineralización del ácido ftálico a través de varias vías involucradas. Algunos tipos de bacterias que realizan esta biodegradación son *Burkholderia*, *Pseudomonas*, *Delftia*, *Arthrobacter*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus* y *Comamonas*. Entre las cepas de

hongos que se han reportado en la degradación de ftalatos están *Penicillium lilacinum*, *Sclerotium rolfsii*, *Aspergillus niger* (cepa AG1), *Fusarium oxysporum*, *Phanerochaete chrysosporium*, entre otros. *Clorella pyrenoidosa* y *Closterium lunula* son dos tipos de microalga que presentan mecanismos de biodegradación de ftalatos. También se ha observado que algunas cepas de levaduras participan en la degradación de ciertos ftalatos, entre estos tipos de levaduras están *Saccharomyces cerevisiae*, *Rhodotorula rubra*, *Trichosporon sp* y *Candida cylindracea* (Benjamin et al., 2015).

6.5.4.4 Efecto de los ftalatos en la biota

Los estudios de la toxicidad y los efectos biológicos adversos que causan los ftalatos son más amplios en los animales que los realizados en los humanos. Se sabe que los efectos adversos presentados en los animales son mediados por los metabolitos primarios y secundarios, y no tanto por el ftalato en sí. Se ha visto que cuando hay una exposición al DEHP no se presenta una acumulación en los órganos internos de los animales estudiados. Pues resulta que al ingerir el ftalato sucede una metabolización muy rápida y que se realiza en dos fases: en la primera sucede una hidrólisis en pulmones e intestinos que genera un monoéster y un alcohol (metabolito primario), en la segunda fase sucede una oxidación del monoéster resultando en productos polares (metabolito secundario) (Bustamante et al., 2001; Ramos et al., 2015).

Otros estudios muestran que los ftalatos presentan diversos efectos adversos en animales, como efectos tóxicos en la reproducción, pues se ha visto que llegan causar malformaciones y retardan el crecimiento en los embriones de pollo o incluso pueden provocar la muerte; el DEHP es tóxico en los embriones de roedores al causar una disminución en el desarrollo y crecimiento de estos; el DEHP también puede provocar teratogénesis en embriones de ratón al causar deficiencia de zinc durante el embarazo (Bustamante et al., 2001).

Los ftalatos también provocan alteraciones y la formación de tumores hepáticos, debido a que inducen a la proliferación de peroxisomas hepáticos, como es el caso del DEHP que es carcinogénico en ratas y ratones al inducir una proliferación de peroxisomas en el hígado. Otro efecto del DEHP en las ratas es la toxicidad subcrónica que se manifiesta en una hepatomegalia (agrandamiento del hígado), provoca un

incremento de la albúmina sérica y un decremento en el colesterol (Ramos et al., 2015).

Otros de los efectos de los ftalatos más observados en animales son afectaciones en los órganos sexuales predominantemente en los machos, la principal causa de esto es provocada por una disrupción endocrina, como es el caso del desarrollo de imposex (desarrollo de órganos sexuales masculinos en hembras) en moluscos, lagartos y aves, alteraciones en la fertilidad de panteras, ratas y especies marinas, la feminización en varias especies conocido como síndrome de ftalatos. Otros de los efectos presentados por los ftalatos son malformaciones en los órganos reproductores de ratas macho como son epididimitis (inflamación del conducto ubicado arriba de los testículos que almacena y transporta los espermias), pobre desarrollo de la próstata y vesícula seminal, malformaciones en el pene, disminución en el descenso testicular, disminución de la distancia anogenital, reducción de la fertilidad, disminución de la calidad del semen al provocar poca producción de espermias, y degeneración testicular (Bustamante et al., 2001; Ramos et al., 2015).

6.4.4.5 Efectos en la salud humana

Las principales vías de exposición a los ftalatos en los humanos es inhalación, ingestión y absorción dérmica; la inhalación ocurre de manera potencial en trabajadores durante la fabricación de plásticos y principalmente PVC, también ocurre en ambientes cerrados debido a suelos de PVC, ambientadores o materiales de decoración. La exposición por absorción dérmica sucede a través de productos de cuidado personal, cosméticos y fragancias. La exposición por ingestión se da principalmente por la ingesta de alimentos empaquetados que presentan residuos de plastificantes, de fármacos y productos nutricionales. También existe una exposición especial que es la exposición potencial ocurrida en procedimientos médicos como son transfusiones, diálisis peritoneal, nutrición parental, trasplante de corazón, nutrición enteral y hemodiálisis, donde los ftalatos provienen de las bolsas de transfusión sanguínea, tubos endotraqueales y torácicos, en equipos de infusión intravenosa, entre otros. En el caso de los infantes la exposición a ftalatos procede leche materna, leche en fórmula y artículos de puericultura (chupones, mamilas, mordederas,

cubiertos y vajillas infantiles, entre otros) (Bustamante et al., 2001; Ramos et al., 2015; Badia et al., 2018).

De manera general, los ftalatos de cadena larga son los que comúnmente suceden por ingesta vía oral, en tanto que los de cadena corta suceden por inhalación. Una vez en el cuerpo los ftalatos tienen una vida media corta y la metabolización sucede de manera rápida y en dos fases, una hidrólisis que genera un monoéster y alcohol, y una oxidación del monoéster en la cadena lateral. Estos metabolitos primarios y secundarios se conjugan con el ácido glucurónico para ser excretado por la orina (Ramos et al., 2015; Badia et al., 2018).

Las principales afectaciones que muestran los ftalatos en la salud humana se relacionan con problema reproductivos y de desarrollo, siendo el DEHP y su metabolito (MEHP) de los que más se menciona presentan estas afectaciones, pues resultan ser tóxicos testiculares y ováricos afectando la reproducción. Presentan efectos antiestrogénicos y androgénicos en el periodo perinatal, producen alteraciones en la morfología de las gónadas de ambos sexos, disminuyen o inhiben la síntesis de testosterona en las células de Leydig. Los ftalatos también inducen signos de feminización al provocar la reducción de la distancia anogenital; provocan hipospadia y criptorquidia, disminución de la calidad del semen, un tamaño bajo en el pene y testículos, y ginecomastia en la pubertad. En mujeres pueden provocar endometriosis y pubertad precoz. En mujeres embarazadas provocan el desarrollo de complicaciones como anemia, hiperémesis y preeclampsia (Badia et al., 2018).

Además de estos problemas de reproducción y desarrollo, los ftalatos provocan problemas de metabolismo relacionados a la disrupción endocrina. En este sentido, se les considera obesógenos pues alteran las vías de la adipogénesis, alteran el metabolismo lipídico lo que puede inducir a la exacerbación de la obesidad. Algunos otros metabolitos de ftalatos están correlacionados con la obesidad abdominal. Por otro lado, afectan al desarrollo pulmonar, tienen relación con alteraciones gastrointestinales y afectan la inmunidad al favorecer el estrés oxidativo. Y el DEHP provoca toxicidad hepática al aumentar la peroxidación hepática (Badia et al., 2018).

7. Materiales y métodos

7.1 Área de estudio

El área de estudio es la cuenca del río Duero (figura 1) la cual está ubicada al noroeste del estado de Michoacán, está delimitada por las coordenadas $19^{\circ} 40' 32''$ a $20^{\circ} 20' 42''$ latitud norte y $101^{\circ} 52' 54''$ a $102^{\circ} 40' 30''$ longitud oeste, comprende una superficie de 3512 km^2 . La temperatura media anual en la cuenca oscila entre 16 a $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la precipitación media anual de 750 a 2000 mm y la evaporación de 1000 a los 2300 mm anuales. La corriente principal de la cuenca es el río Duero y las tributarias el río Tlazazalca y el río Celio (Velázquez, Pimentel, & Ortega, 2011).

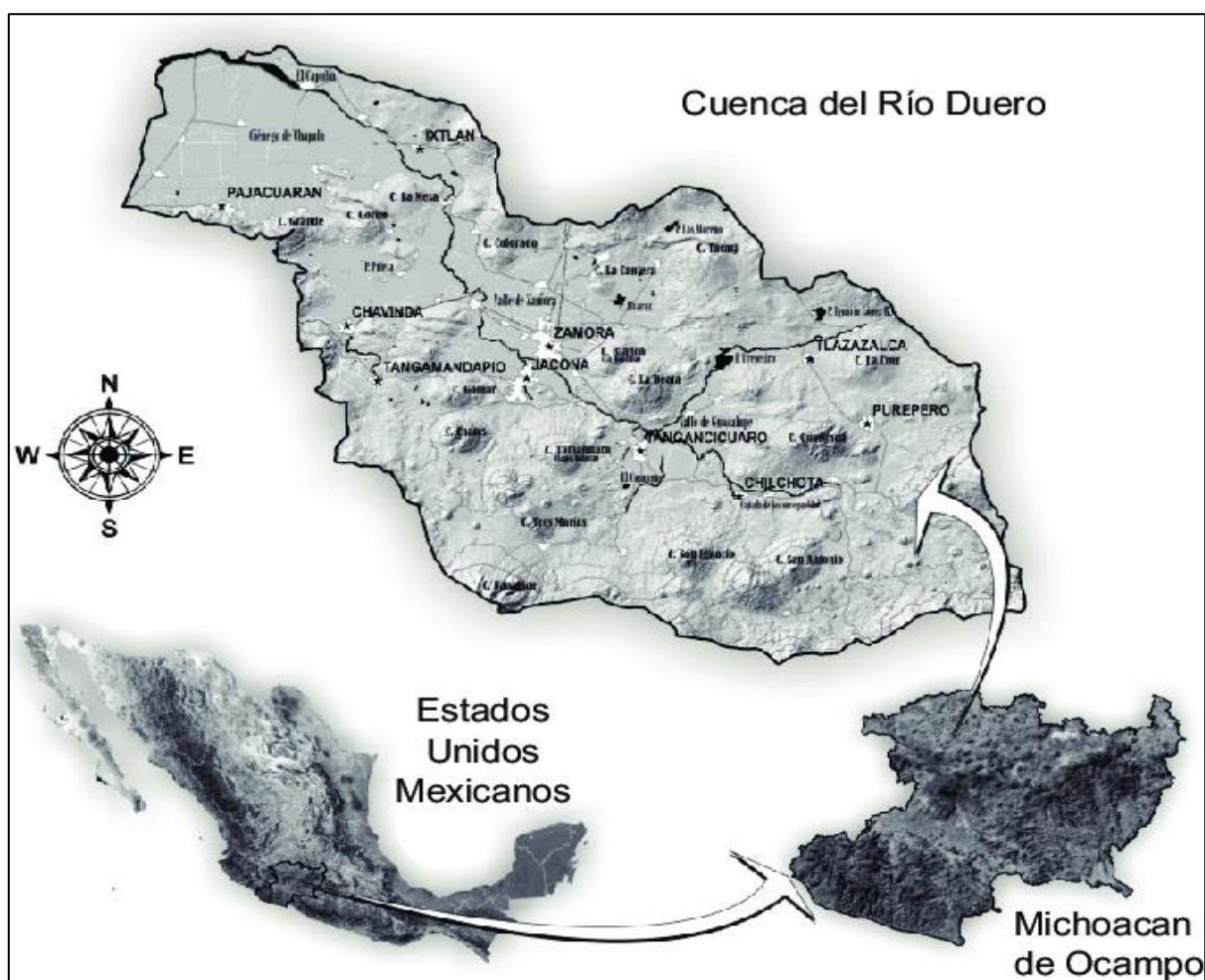


Figura 1.- Ubicación de la cuenca del río Duero. Fuente: Silva et al. (2013).

El río Duero se origina en los manantiales de Carapan, en la región conocida como “La Cañada de los once pueblos” que pertenece al municipio de Chilchota, cruza por el Valle de Zamora y el Valle de Guadalupe, y finalmente termina en la confluencia con el río Lerma en la Ciénega de Chapala, porción Michoacán (Silva et al., 2016).

La cuenca del río Duero pertenece a la región administrativa VIII denominada Lerma – Chapala – Santiago, en la región hidrológica 12 Lerma – Santiago, específicamente en la subregión hidrológica denominada río Lerma – Chapala o Bajo Lerma (Silva et al., 2013). El área de la cuenca comprende en su mayoría los territorios de los municipios de: Chilchota, Tangancícuaro, Purépero, Tlazazalca, Zamora, Jacona, Santiago Tangamandapio, Chavinda, Ixtlán, Pajacuarán, Vista Hermosa, Venustiano Carranza y Briseñas (Velázquez et al., 2011).

Según el INEGI (1974) los tipos de suelos que se encuentran en esta región son los andosoles, luvisoles y cambisoles en la zona sur-suroeste, que es la zona alta de la cuenca con altitudes mayores a 1750 msnm; en la zona baja de la cuenca se encuentran suelos vertisoles y fluvisoles en altitudes que van de 1520 a 1750 msnm, que conforman las planicies de los valles agrícolas y lomeríos de los cerros (Bernal, 2015).

7.2 Estrategia de muestreo

La distribución de los puntos de muestreo se realizó dentro de la zona que comprende la cuenca del río Duero, se eligieron 12 sitios de muestreo para el análisis de agua y 11 sitios para el muestreo de suelos.

7.2.1 Muestreo de aguas

Se plantearon dos muestreos de agua para la realización del proyecto, realizados en fechas de distinto año, con el fin de seguir generando un historial de los parámetros físico-químicos del agua del río Duero y seguir monitoreando su calidad química. Para la toma muestras de agua se seleccionaron 12 sitios a lo largo del río Duero (figura 2), los cuales se eligieron con base en trabajos y análisis previos, que han permitido

clasificar de una mejor manera las aguas del río; la identificación y ubicación de los puntos de muestreo se señalan en la tabla 2.

Para el análisis de parámetros físico-químicos se consideraron muestras por duplicado, utilizando botellas de polietileno de 1 L, las cuales fueron previamente lavadas con agua acidificada y jabón neutro, y enjuagadas con agua bidestilada. Las muestras para los COSV-PAE se tomaron en botellas de vidrio color ámbar de 1 L, cuyo tratamiento comprendió un lavado con agua acidificada, jabón neutro y un enjuague con agua bidestilada libre de orgánicos.

El primer muestreo se realizó en febrero del 2020, en temporada de estiaje, las muestras fueron colectadas con un muestreador de un litro, se realizaron mediciones de campo con un potenciómetro HANNA modelo HI 9635, con el que se determinó pH, conductividad eléctrica (CE), sólidos disueltos totales (SDT) y temperatura. Las muestras de COSV-PAE se acidificaron hasta un pH aproximado de 2. Una vez obtenidas todas las muestras se almacenaron en hielera para transportarlas en refrigeración (~ 4°C) hasta el laboratorio, tratando de preservar todas sus propiedades. El segundo muestreo se realizó de igual manera, en el mes de febrero del año 2021, con la finalidad de observar la tendencia y variabilidad en la calidad química que pudieran presentar las aguas del río Duero. Se tomaron los mismos puntos de muestreo, siguiendo la misma metodología de muestreo realizada en el primer muestreo.



Figura 2.- Mapa de ubicación de sitios de muestreo de aguas.

Tabla 2.- Sitios de muestreo de aguas.

Muestra	Sitio	Localización	
		N	O
1F	Carapan	19°51'13"	102°01'55"
2F	Ichán	19°51'07"	102°03'11"
3F	Huáncito	19°50'50"	102°04'33"
4F	Chilchota	19°51'04"	102°06'57"
5F	Las Adjuntas	19°54'43"	102°12'18"
6F	Zamora	19°58'18"	102°17'40"
7F	Dren A	20°03'41"	102°20'42"
8F	La Estanzuela	20°07'09"	102°22'20"
9F	Camucuato	20°10'59"	102°25'30"
10F	El Capulín	20°13'22"	102°29'27"
11F	Cumuato	20°15'15"	102°35'17"
12F	Ibarra	20°13'60"	102°37'30"

7.2.2 Muestreo de suelos

El muestreo de suelos se realizó en el mes de febrero de 2021, se seleccionaron 10 sitios de muestreo (figura 3), para los cuales se contempló que cumplieran con las siguientes características: que fueran suelos agrícolas, que las parcelas fueran de riego con las aguas del río Duero y que estuvieran cercanas al cauce del río. Además, se colectó una muestra procedente de la zona de manantiales de Carapan, en el municipio de Chilchota, Michoacán, como muestra control para el análisis comparativo.



Figura 3.- Mapa de ubicación de sitios de muestreo de suelos.

Los sitios de muestreo, así como su localización se exponen en la tabla 3. Para la obtención de las muestras de suelo se tomaron 5 submuestras por sitio en una profundidad de 0 – 30 cm para las muestras de análisis convencionales, en tanto que las muestras para la determinación de COSV-PAE se tomaron a una profundidad de 0 – 15 cm; una vez obtenidas las submuestras se homogeneizaron en un contenedor y mediante la técnica de cuartos opuestos se obtuvieron muestras compuestas de aproximadamente 2 kg, las cuales fueron depositadas en bolsas de polietileno para su transportación hasta el laboratorio. Las muestras para COSV-PAE fueron obtenidas de igual manera por muestra compuesta de aproximadamente 500 g, y fueron colocadas en envases de cristal cubiertos con aluminio, con la finalidad de evitar el

contacto y contaminación con plásticos y proteger las muestras de la fotodegradación de los COSV-PAE. Las muestras fueron almacenadas en refrigeración en hieleras (~ 4°C) para su transporte.

Tabla 3.- Sitios de muestreo de suelos.

Muestra	Sitio	Localización	
		N	O
1FS	Carapan	19°51'10"	102°01'59"
2FS	Ichán	19°51'05"	102°03'42"
3FS	Huáncito	19°50'47"	102°04'29"
4FS	Chilchota	19°51'05"	102°06'57"
5FS	Zamora	19°58'08"	102°17'28"
6FS	Dren A	20°03'40"	102°20'43"
7FS	San Simón	20°06'52"	102°22'20"
8FS	Camucuato	20°10'59"	102°25'33"
9FS	El Capulín	20°13'21"	102°30'00"
10FS	Cumuato	20°15'03"	102°35'39"
11FS	Ibarra	20°13'54"	102°37'31"

7.3 Caracterización físico-química de muestras

7.3.1 Análisis convencionales de aguas superficiales

Los análisis convencionales y las metodologías realizadas a las muestras de agua superficial se realizaron en el laboratorio de aguas del CIIDIR-IPN Unidad Michoacán, siendo las siguientes: pH por método potenciométrico (potenciómetro Milwaukee MI 180); conductividad eléctrica (CE) y sólidos disueltos totales (SDT) por el método de

conductimetría (conductímetro HANNA HI 2300); CO_3^{2-} y HCO_3^- por titulación con ácido sulfúrico 0.1 N; cloruros (Cl^-) por método argentométrico con nitrato de plata 0.05 N; sulfatos (SO_4^{2-}) por precipitación con cloruro de bario y analizada a 420 nm en espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin-Elmer modelo Lambda 2; boro (B) por el método de la Azometina-H y cuantificación a 420 nm en espectrofotómetro (Perkin-Elmer); el fósforo total (P) se llevó a cabo con digestión con persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y posteriormente se determinó por el método del ácido ascórbico, tomando lectura en espectrofotómetro (Perkin-Elmer) a una longitud de onda de 880 nm; los cationes mayores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) y metales tóxicos disueltos (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni) se realizaron por espectrometría de absorción atómica con espectrofotómetro de absorción atómica marca SensAA modelo GBC; nitrógeno amoniacal (NH_4) se realizó por el método del fenato y lectura en espectrofotómetro (Perkin-Elmer) a 640 nm; nitratos (NO_3) por el método del ácido salicílico tomando lectura de absorbancia a 410 nm en espectrofotómetro (Perkin-Elmer). En todas las determinaciones se tomaron patrones, muestras de referencias y blancos para asegurar con mayor exactitud y precisión los resultados de los análisis. Todas las determinaciones se realizaron siguiendo la metodología señalada en el Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017).

Para la determinación del índice de relación de adsorción de sodio (RAS, por sus siglas en inglés) se utilizaron los datos de las concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ , para posteriormente realizar la clasificación de las aguas de acuerdo con el diagrama de la USDA propuesto por Richards en 1954.

7.3.2 Análisis convencionales de suelos

Los análisis físico-químicos en las muestras de suelo se realizaron en el laboratorio de aguas del CIIDIR-IPN Unidad Michoacán. Las muestras de suelo tuvieron un tratamiento previo a la caracterización, que consistió en el secado de los suelos en bandejas de plástico a temperatura ambiente, una posterior molienda en mortero de porcelana y finalmente un tamizado (tamiz de 0.5 mm). Las muestras una vez

tamizadas fueron almacenadas en bolsas de plástico para las posteriores determinaciones.

Los parámetros determinados en suelos fueron: pH y conductividad eléctrica (CE) por el método del extracto de saturación medidos con potenciómetro (Milwaukee MI 180) y conductímetro (HANNA HI 2300), respectivamente; la textura del suelo por el procedimiento de Bouyoucos; porcentaje de materia orgánica (% MO) por el método de Walkley-Black a través de la cuantificación del carbono orgánico; capacidad de intercambio catiónico (CIC) y bases intercambiables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) por el método de extracción con acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) 1 N pH 7.0; boro (B) por extracción con cloruro de calcio 1 M y cuantificación con Azometina-H en espectrofotómetro UV-Vis a 420 nm; fósforo (P) por el método de Olsen para suelos neutros y alcalinos por extracción con bicarbonato de sodio (NaHCO_3) 0.5 M y cuantificación en espectrofotómetro UV-Vis a 882 nm; y contenido de micronutrientes disponibles por extracción con DTPA y cuantificación por espectrometría de absorción atómica (SensAA modelo GBC). Los procedimientos para la determinación de estas variables son los descritos en la Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000.

7.4 Extracción y cuantificación de los COSV-PAE

Los procedimientos para la determinación de los COSV-PAE en las muestras de aguas y suelos obtenidos para esta investigación se siguieron según la metodología propuesta de la EPA. Para la extracción en las muestras de agua se utilizó el método 6630C, que comprende la extracción de residuos de contaminantes orgánicos con un solvente orgánico y cuantificación por cromatografía de gases acoplado a espectrofotómetro de masas (GC/MS) (USEPA, 2017).

7.4.1 Extracción líquido-líquido

La extracción de COSV-PAE en las muestras de agua se realizó por medio de una extracción líquido-líquido siguiendo la metodología del método 6630C, para lo cual se utilizó como solvente el cloruro de metileno (diclorometano) grado HPLC. Para la extracción se tomó una alícuota de 250 mL por muestra y se colocó en un embudo de

separación, se adicionaron 0.5 mL de estándar de surrogado (decaclorobifenilo) y 30 mL del solvente, se agitó manualmente por 10 minutos y posteriormente se dejó en reposo hasta la separación de las fases, se recuperó la fase orgánica en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. El procedimiento anterior se repitió dos veces más, exceptuando agregar el estándar de surrogado; posteriormente el volumen recuperado se filtró con sulfato de sodio anhidro con la finalidad de eliminar algún residuo de agua presente en la mezcla. Una vez obtenidas todas las extracciones se procedió a concentrar la muestra en un rotavapor Buchi modelo R11 hasta un volumen aproximado de 1 mL, a este concentrado se le agregaron 30 mL de hexano grado HPLC y se reconcentró la muestra nuevamente hasta un volumen aproximado de 1 mL. Finalmente, las muestras concentradas se recuperaron en un vial de vidrio color ámbar y se almacenaron en refrigeración hasta su cuantificación por GC/MS.

7.4.2 Extracción sólido-líquido

Las muestras para las extracciones de COSV-PAE se secaron a temperatura ambiente en bandejas de acero cubiertas con papel craft evitando todo contacto y contaminación con plásticos, se molieron en mortero de porcelana y se tamizaron con tamiz de malla de 0.5 mm. Una vez procesadas las muestras se depositaron en frascos de cristal y se almacenaron en un lugar oscuro para evitar contacto con luz.

La extracción de COSV-PAE en las muestras de suelo se realizó siguiendo la metodología señalada por la US-EPA en el método 3540c. Se pesaron 10 g de suelo y se mezclaron con 10 g de sulfato de sodio anhidro seco (110 °C por 2 horas), a la mezcla se le agregaron 0.5 mL de estándar de surrogado (decaclorobifenilo), se realizó la extracción en equipo de Soxhlet durante 12 horas con 150 mL de una mezcla de hexano: acetona (1:1) (v:v) como solución extractante. Una vez pasado el periodo de extracción, la muestra fría se filtró en papel Whatman #42 con sulfato de sodio anhidro con la finalidad de extraer cualquier residuo de agua de la solución extractante. Las muestras filtradas se concentraron en un rotavapor (Buchi R11) hasta un volumen de 1-2 mL. El concentrado se recuperó en viales de cristal ámbar y se mantuvieron en refrigeración hasta su cuantificación por GC/MS.

7.5 Análisis estadístico

Con los datos obtenidos de los análisis físico-químicos de aguas se realizaron diversos análisis estadísticos. Como primer paso se realizó un análisis estadístico descriptivo para observar las tendencias y comportamientos de las variables físicas y químicas en las aguas del río y los suelos agrícolas; el análisis descriptivo comprendió: rango (mínimos y máximos), media y desviación estándar. También se realizó análisis de componentes principales (ACP) con rotación varimax para observar los factores que se relacionan con el origen de las variables físico-químicas; para el ACP se emplearon los datos de: pH, CE, B, P, N-NO₃, N-NH₄, Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ y Na⁺. Se realizó una clasificación ascendente jerárquica (CAJ) para agrupar y ver la similitud tanto de los parámetros físico-químicos, como de los sitios de muestreo. Para la realización de estos análisis estadísticos se utilizó el software estadístico XLSTAT versión 2021.2 (Addinsoft, 2021).

8. Resultados y Discusión

8.1 Caracterización de las aguas superficiales

Después de realizadas las determinaciones en el laboratorio, los resultados de las variables físico-químicas para los distintos muestreos se presentan en las tablas 4 y 5 (muestreo 2020 y 2021, respectivamente). Con base en los resultados obtenidos, la clasificación de las aguas del río Duero se da de la siguiente manera.

8.1.1 pH

Para el muestreo de 2020, los valores de pH observados fueron de neutro a ligeramente alcalino (7.3 – 8.25), en donde el valor más alto corresponde al sitio de Carapan (1F) y el valor más bajo, a El Capulín (10F). El pH mostró una tendencia hacia la acidificación de las aguas conforme avanza la corriente del río, es decir, los valores más altos se encontraron en la parte alta o inicial de la cuenca, y los valores más bajos en la parte baja o final de cuenca.

En el muestreo de 2021, el pH nuevamente varió de neutro a ligeramente alcalino (8.5 – 7.2), sin embargo, para este año el valor más alto corresponde al sitio de Ibarra (12F), es decir, al punto final de la cuenca, mientras que en el valor más bajo se mantiene en el sitio de El Capulín. Exceptuando los valores del primer y último sitio de muestreo (7.6 y 8.5, respectivamente) la tendencia general para el año 2021, es hacia la acidificación de las aguas del río. El valor de pH más alto en el último sitio de muestreo puede ser porque en este punto existe una mezcla con las aguas del río Lerma, que se sabe presenta un grado de contaminación alto debido a las aguas residuales de drenajes domésticos, industriales y agrícolas de la cuenca Lerma-Chapala, que son vertidos al río provocando alteraciones en las variables físico-químicas del agua, como es el aumento del pH para este caso (Sedeño & López, 2007; Pérez et al., 2015; Pérez et al., 2019).

Tabla 4.- Resultados físico-químicos en aguas (muestreo de febrero 2020).

Variable	Unidad	1F*	2F*	3F*	4F*	5F*	6F*	7F*	8F*	9F*	10F*	11F*	12F*
pH		8.3	7.9	7.9	7.75	7.7	7.7	7.4	7.4	7.4	7.3	7.4	7.6
¹CE	μS cm⁻¹	177	204	237	223	229	239	385	372	397	396	376	402
²SDT	mg L⁻¹	87.9	99.2	117.1	112.35	116.65	119.45	191.5	186.5	198.5	199	188	200
CO₃²⁻	meq L⁻¹	*ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HCO₃⁻	meq L⁻¹	1.3	1.5	1.7	1.6	1.6	1.6	2.7	2.5	2.65	2.6	2.5	2.6
Cl⁻	meq L⁻¹	0.10	0.10	0.25	0.20	0.20	0.20	0.40	0.40	0.50	0.60	0.60	0.80
SO₄²⁻	meq L⁻¹	0.07	0.21	0.39	0.28	0.33	0.34	0.69	0.76	0.83	0.80	0.89	0.84
Ca²⁺	meq L⁻¹	1.0	1.10	1.20	1.15	1.20	1.30	1.50	1.45	1.55	1.55	1.55	1.80
Mg²⁺	meq L⁻¹	2.70	3.40	3.45	3.0	5.40	3.25	4.10	3.70	4.25	3.85	3.85	3.90
Na⁺	meq L⁻¹	1.20	1.01	1.10	1.11	1.13	1.21	2.40	2.44	2.47	2.71	2.62	2.72
K⁺	meq L⁻¹	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.25	0.3	0.3	0.25	0.31
B	mg L⁻¹	0.05	0.04	0.01	0.01	0.04	0.06	0.15	0.16	0.28	0.23	0.46	0.48
P	mg L⁻¹	0.35	0.5	0.85	0.8	0.45	1.1	2.15	1.85	2.16	1.55	0.45	0.75
N-NO₃	mg L⁻¹	1.57	1.51	0.91	0.46	1.09	0.79	0.23	1.29	0.83	1.61	1.89	0.98
N-NH₄	mg L⁻¹	0.18	0.23	0.98	1.47	0.20	0.19	1.87	1.89	1.88	1.91	0.34	0.28

ND: No detectado. ¹CE: Conductividad eléctrica. ²SDT: Sólidos disueltos totales. 1F, 2F*, ..., 12F*: muestras.

Tabla 5.- Resultados físico-químicos en aguas (muestreo de febrero 2021).

Variable	Unidad	1F	2F	3F	4F	5F	6F	7F	8F	9F	10F	11F	12F
pH		7.6	7.8	7.6	7.3	7.5	7.6	7.4	7.3	7.5	7.2	7.3	8.5
¹CE	μS cm⁻¹	188	205	211	241	231	241	436	429	461	610	408	948
²SDT	mg L⁻¹	92	102	104	121	115	120	218	214	229	304	204	473
CO₃²⁻	meq L⁻¹	*ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.6
HCO₃⁻	meq L⁻¹	1.4	1.5	1.6	1.8	1.6	1.7	3.0	2.9	2.8	3.9	2.3	5.5
Cl⁻	meq L⁻¹	0.15	0.20	0.20	0.30	0.25	0.30	0.70	0.65	0.70	0.95	0.75	1.85
SO₄²⁻	meq L⁻¹	0.001	0.03	0.06	0.08	0.09	0.11	0.28	0.30	0.39	0.38	0.27	0.73
Ca²⁺	meq L⁻¹	0.29	0.42	0.46	0.40	0.50	0.54	0.87	0.88	0.91	1.04	0.91	1.86
Mg²⁺	meq L⁻¹	0.69	0.71	0.73	0.70	0.67	0.71	0.92	0.95	0.97	1.05	0.94	1.81
Na⁺	meq L⁻¹	0.57	0.79	0.78	0.85	0.92	1.07	1.72	1.67	1.84	2.21	1.75	2.14
K⁺	meq L⁻¹	0.05	0.06	0.07	0.09	0.09	0.09	0.16	0.16	0.15	0.25	0.19	0.69
B	meq L⁻¹	0.03	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.27	0.51	0.48
P	mg L⁻¹	0.30	0.45	0.50	1.3	0.45	0.60	2.55	2.30	2.10	2.65	0.95	1.15
N-NO₃	mg L⁻¹	2.7	3.4	2.4	1.7	1.6	1.8	0.7	1.5	0.9	1.8	0.5	0.1
N-NH₄	mg L⁻¹	ND	0.07	ND	1.50	ND	0.15	0.80	1.20	ND	0.80	0.70	0.40

La tendencia hacia la disminución del pH a lo largo del río Duero coincide con la encontrado en trabajos previos realizados a la calidad química de las aguas del río (Velázquez, Pimentel, & Ortega, 2010; Velázquez et al., 2011; Silva et al., 2013); sin embargo, si se analizan los valores medios reportados en estos trabajos se puede observa que existe una tendencia temporal hacia la alcalinización de las aguas comorado con los valores encontrados en este trabajo, esto puede deberse a que existe un mayor intemperismo de las rocas de las cuales se esté desprendiendo minerales como carbonatos (CO_3^{2-}) que incrementan el pH de las aguas; otra motivo del aumento del pH en estos años podría deberse a las aguas residuales vertidas en el río (Baird & Cann, 2014).

Por otro lado, como el principal uso de las aguas del río Duero son destinadas al riego agrícola, su calidad química para este uso debe compararse con los estándares nacionales e internacionales establecidos, como es el caso del Water Quality for Agriculture de la FAO (Ayers & Westcot, 1985), en donde se marca como rango normal un pH de 6.5 – 8.4, cumpliendo así, la mayoría de las muestras para este valor de referencia.

8.1.2 Conductividad eléctrica (CE) y sólidos disueltos totales (SDT)

La conductividad eléctrica (CE) es la capacidad que tiene una sustancia para conducir la corriente eléctrica; la CE a su vez tiene relación con la salinidad, pues su uso común se da como una expresión de la concentración de los principales solutos inorgánicos disueltos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) en el agua (Castellón, Bernal, & Hernández, 2015). En este sentido, la CE en las muestras para el 2020 resultaron como aguas de baja a moderada salinidad, con un rango de 117 a 402 $\mu\text{S cm}^{-1}$, que corresponden a los sitios de Carapan (1F) y de Ibarra (12F), respectivamente. Por su parte, la concentración de SDT fue de 87.9 a 200 mg L^{-1} , valores que corresponden a los mismos sitios que para la CE, pues ambas variables están químicamente relacionadas. En general, la CE y los SDT presentaron un gradiente creciente sur-norte inverso al gradiente presentado por el pH, es decir, la

concentración de estos parámetros fue de la parte alta (menores valores) a la parte baja de la cuenca (mayores valores).

Para las muestras de 2021 los valores de CE estuvieron en el rango de 188 a 948 $\mu\text{S cm}^{-1}$, siendo en este periodo agua de baja a alta salinidad, y la concentración de SDT en el rango de 92 a 473; los valores corresponden a los mismos sitios presentados para el muestreo de 2020. La tendencia general de estas variables para el 2021 fue la misma que la observada para el año anterior; sin embargo, para el año 2021 se observó una mayor concentración de estas variables en todos los sitios muestreados.

El aumento gradual de la CE de las aguas del río hacía la parte baja y final de la cuenca ya ha sido reportado en trabajos previos realizados en la cuenca del río Duero, esta tendencia a la salinización, como lo explican estos autores, se debe principalmente al vertido de aguas residuales tanto domésticas como de drenajes agrícolas (Velázquez et al., 2010; Velázquez et al., 2011; Silva et al., 2013).

8.1.3 Iones mayores

Los rangos de concentración de los cationes mayores para el muestreo de 2020 resultaron de la siguiente manera: Ca^{2+} de 1.0 a 1.8 meq L^{-1} (20 a 36 mg L^{-1}), Mg^{2+} de 2.7 a 5.4 meq L^{-1} (32.8 a 65 mg L^{-1}), Na^{+} de 1.01 a 2.72 meq L^{-1} (23.5 a 62.6 mg L^{-1}), K^{+} de 0.2 a 0.3 meq L^{-1} (7.8 a 11.7 mg L^{-1}). La concentración de los aniones mayores fue de la siguiente manera: HCO_3^{-} 1.3 a 2.7 meq L^{-1} (79.3 a 164.7 mg L^{-1}), Cl^{-} de 0.1 a 0.8 meq L^{-1} (3.6 a 26.6 mg L^{-1}), SO_4^{2-} de 0.07 a 0.89 meq L^{-1} (3.4 a 42.7 mg L^{-1}), en tanto que para CO_3^{2-} no se detectó la presencia de este ion en ninguna de las muestras.

En el muestreo del 2021 resultaron de la siguiente manera: Ca^{2+} de 0.3 a 1.9 meq L^{-1} (5.7 a 37.2 mg L^{-1}), Mg^{2+} de 0.67 a 1.81 meq L^{-1} (8.1 a 21.9 mg L^{-1}), Na^{+} de 0.57 a 2.21 meq L^{-1} (13.1 a 50.8 mg L^{-1}), K^{+} de 0.05 a 0.69 meq L^{-1} (1.96 a 26.9 mg L^{-1}). La concentración de los aniones mayores fue de la siguiente manera: HCO_3^{-} 1.4 a 5.5 meq L^{-1} (85.4 a 335.6 mg L^{-1}), Cl^{-} de 0.15 a 1.85 meq L^{-1} (5.3 a 65.7 mg L^{-1}), SO_4^{2-} de

0.001 a 0.73 meq L⁻¹ (0.05 a 35.1 mg L⁻¹), y CO₃²⁻ de ND (no detectable) a 0.6 meq L⁻¹ (ND a 18 mg L⁻¹).

De manera general, la concentración de los iones mayores mostró un gradiente similar al de la CE, donde la mayoría de los iones presentó mayor concentración en la parte baja del río. Esta tendencia creciente de los iones hacia la parte baja concuerda con la observada por Velázquez et al. (2010), que mencionan que la presencia de estos iones en la parte alta de cuenca proviene de procesos de intemperismo donde el material geológico principal son rocas basálticas (Inocencio et al., 2013); mientras que en la parte baja se debe al mezclado de las aguas con drenajes agrícolas y domésticos.

8.1.4 Clasificación y relación de absorción de sodio (RAS)

La relación de absorción de sodio nos indica la sodicidad de las aguas expresada como la presencia relativa de Na⁺ con respecto a la concentración de Ca²⁺ y Mg²⁺. La importancia de conocer la RAS en las aguas para riego radica en el peligro de sodicidad en el suelo, debido a que el sodio en el agua afecta las tasas de infiltración y la movilidad del oxígeno en el suelo al propiciar la dispersión de los coloides, desplazando los cationes divalentes Ca²⁺ y Mg²⁺. El cálculo de la RAS se da mediante la siguiente expresión:

$$RAS = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}}$$

La calidad química de las aguas se puede conocer utilizando la relación entre la CE y la RAS, y su clasificación se da de acuerdo con el diagrama (figura 4) y las Normas de Riverside del Laboratorio de Salinidad de los Estados Unidos (U.S. Salinity Laboratory) (Richards, 1954).

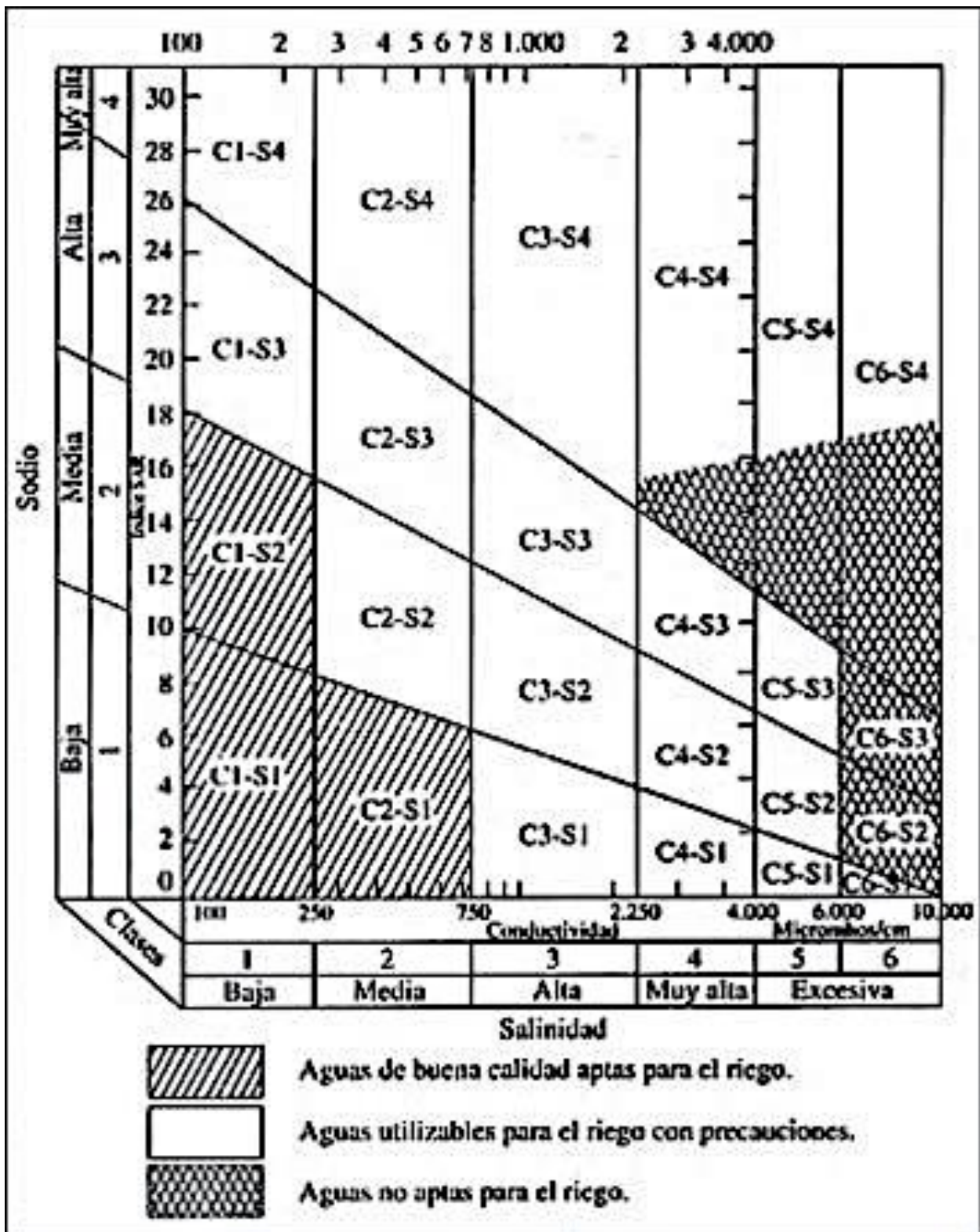


Figura 4.- Diagrama de clasificación de aguas de riego.

Tabla 6.- Clasificación de aguas de riego. Muestreo febrero de 2020.

Muestra	CE	RAS	Clasificación
1F	178	0.9	C1-S1
2F	204	0.7	C1-S1
3F	237	0.7	C1-S1
4F	223	0.8	C1-S1
5F	229	0.6	C1-S1
6F	239	0.8	C1-S1
7F	385	1.4	C2-S1
8F	373	1.5	C2-S1
9F	397	1.5	C2-S1
10F	397	1.7	C2-S1
11F	377	1.6	C2-S1
12F	400	1.6	C2-S1

En este sentido, los valores de RAS para el muestreo de 2020 oscilaron entre 0.6 y 1.7, y las aguas se clasificaron en C1-S1 en la parte alta de la cuenca (Carapan a Zamora) y C2-S1 en la parte baja de la cuenca (Dren A hasta Ibarra) (tabla 6). Esta clasificación coincide con la reportada por Velázquez, Pimentel y Ortega (2010) que mencionan que el aumento de la salinidad en la parte baja de la cuenca se debe a procesos naturales de acarreo de soluciones salinas y a la mezcla de las aguas con drenajes agrícolas y domésticos. De esta manera, las aguas del río Duero presentan un peligro de salinidad de bajo a medio y un peligro de sodicidad bajo, siendo aguas aptas para el riego.

Tabla 7.- Clasificación de aguas de riego. Muestreo febrero de 2021.

Muestra	CE	RAS	Clasificación
1F	188	0.8	C1-S1
2F	205	1.1	C1-S1
3F	211	1.0	C1-S1
4F	241	1.2	C1-S1
5F	231	1.2	C1-S1
6F	241	1.4	C1-S1
7F	436	1.8	C2-S1
8F	429	1.7	C2-S1
9F	461	1.9	C2-S1
10F	610	2.2	C2-S1
11F	408	1.8	C2-S1
12F	948	1.6	C3-S1

Para el año 2021 los datos se presentan en la tabla 7, los valores de la RAS fueron del rango 0.8 a 2.2, y la clasificación de las aguas se mantuvo igual a la del año 2020 (C1-S1 parte alta, C2-S1, parte baja de la cuenca) para casi todos los sitios, a excepción del último sitio de muestreo (Ibarra) en donde se presentó el pico más alto de CE, quedando clasificada como C3-S1 con bajo peligro de sodicidad, pero con alto peligro de salinidad. De esta manera, las aguas del río Duero resultaron de buena calidad química y aptas para su uso en riego agrícola, a excepción del último sitio (C3-S1) donde el agua resultó de mediana calidad, cuyo uso se recomienda en cultivos tolerantes a las sales y con suelos de buen drenaje.

8.1.5 Familias de aguas

Para la clasificación de las familias de agua se utilizó el diagrama de Piper, el cual está formado por dos diagramas triangulares que representan la proporción de los cationes ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}-\text{K}^{+}$) y aniones ($\text{HCO}_3^{-}/\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^{-}$) principales presentes en el agua; y por un rombo que recoge la información de ambos triángulos y que nos indica que la composición o familia de las aguas. Los diagramas de Piper para las familias de aguas en cada año de muestreo se presentan en la figura 5 y figura 6.

Dentro de las familias de agua detectadas en ambos muestreos se encuentran principalmente las de tipo magnésico-bicarbonatadas y las de tipo mixta-bicarbonatadas (tabla 8).

Tabla 8.- Principales familias de agua en la corriente del río Duero.

Muestra		2020		2021
1F	Mg	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
2F	Mg	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
3F	Mg	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
4F	Mg	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
5F	Mg	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
6F	Mg	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
7F	Mg	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
8F	Mixta	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
9F	Mixta	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
10F	Mixta	Bicarbonatada	Na	Bicarbonatada
11F	Mixta	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada
12F	Mixta	Bicarbonatada	Mixta	Bicarbonatada

En el muestreo de febrero de 2020 predominaron las aguas del tipo magnésico-bicarbonatadas en el 58 % de las muestras (sitios Carapan a Dren A), mientras que para el resto fueron de tipo mixta-bicarbonatadas (Camucuató a Ibarra). La parte alta de la cuenca recibe principalmente el agua de los manantiales ubicados en la zona,

cuyo material parental es de origen basáltico, lo que explica la predominancia de las aguas magnésico-bicarbonatada en esta parte.

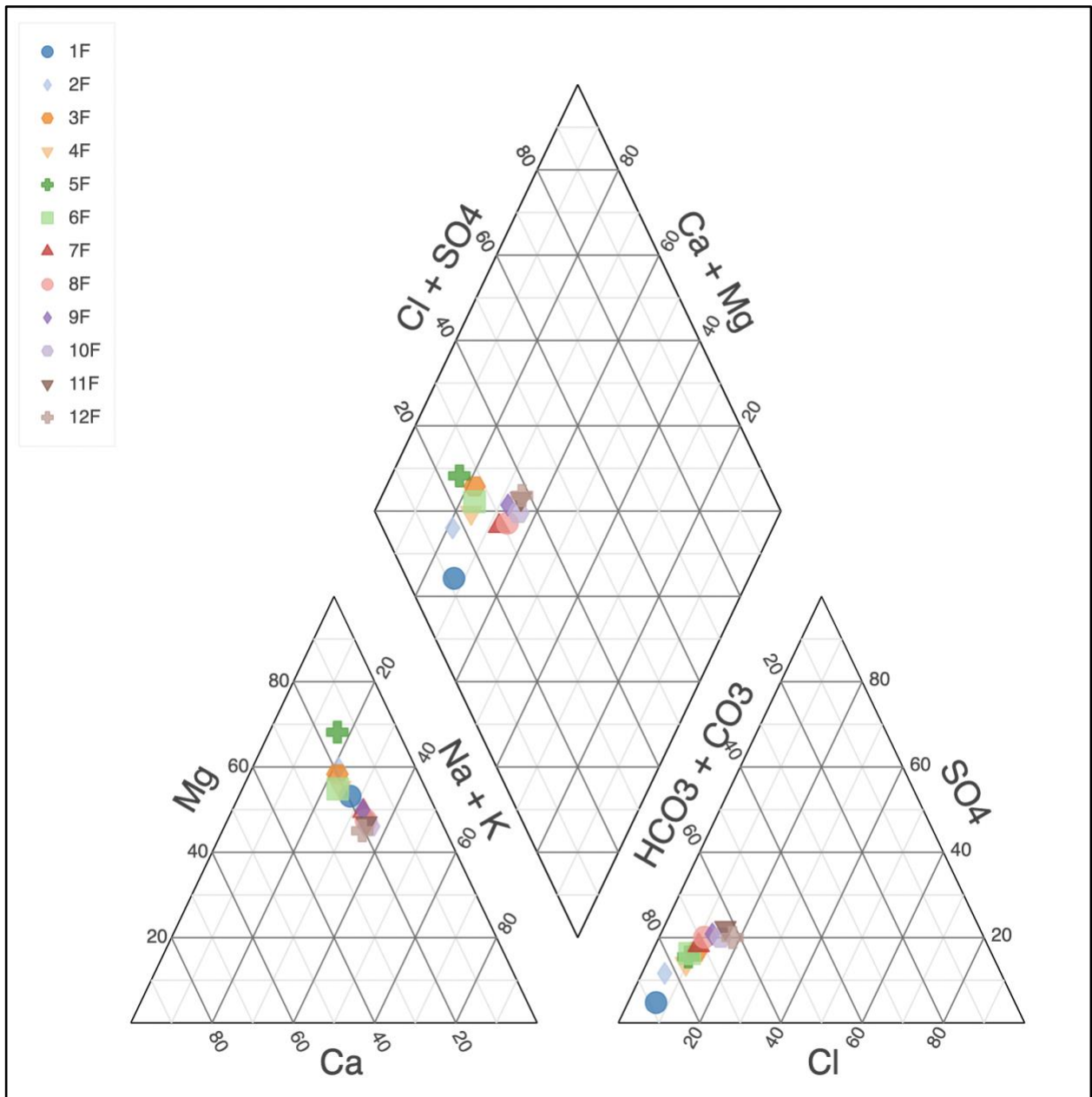


Figura 5.- Diagrama de Piper para muestras de agua 2020.

En cuanto al segundo muestreo (febrero de 2021), predominaron casi en la totalidad de los sitios las aguas de tipo mixta-bicarbonatada (11 de los 12 sitios muestreados), y solamente un sitio resultó de tipo sódico-bicarbonatadas (El Capulín). La composición de las aguas para este año es similar a la que reportaron Velázquez et al. (2010).

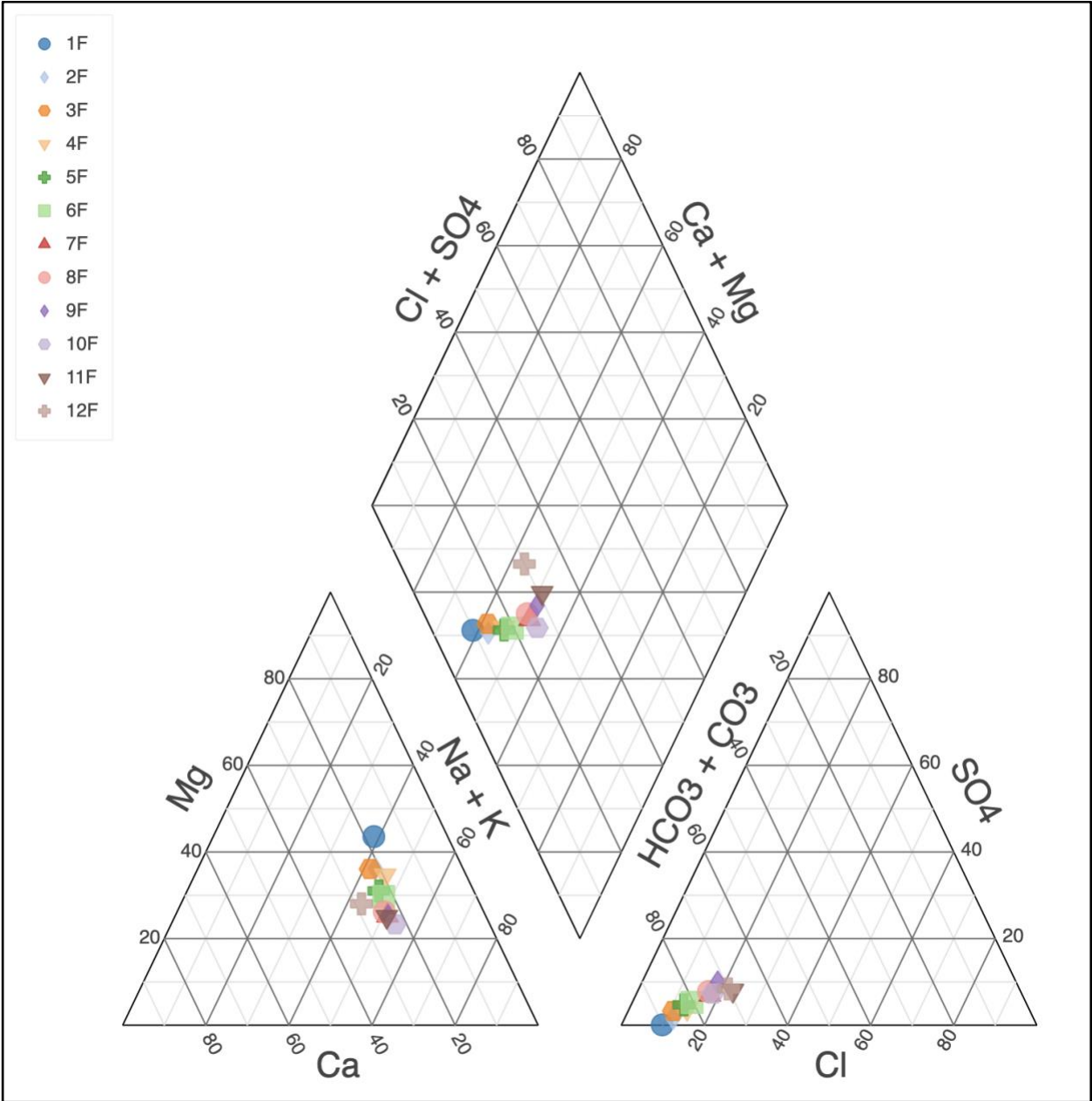


Figura 6.- Diagrama de Piper para muestras de agua 2021.

8.2 Caracterización de suelos agrícolas

La caracterización de los suelos debe su importancia a la ayuda en el conocimiento de su situación físico-química, que se interpreta en la fertilidad del suelo, para de esta manera poder establecer una estrategia de fertilización que resuelva la deficiencia y proporcione los nutrimentos necesarios para el óptimo desarrollo de las plantas, y así obtener el mayor rendimiento de los cultivos. En este sentido, se ha realizado la caracterización de los suelos agrícolas en la región de la cuenca del río Duero, y los resultados (tabla 9) así como su interpretación, se da en los apartados siguientes.

8.2.1 pH

La disponibilidad de los nutrimentos está directamente influenciada por el pH, debido a que este factor condiciona la presencia, deficiencia o toxicidad de los nutrimentos; por otro lado, valores extremos de pH pueden modificar la estructura del suelo. Se estima que el pH óptimo para obtener la mayor productividad y mejores rendimientos oscila entre 6.5 y 7.0 (Ibarra et al., 2009). De manera general, los suelos agrícolas de la cuenca del río Duero resultaron con pH de neutro a medianamente alcalino (6.8 – 8.6).

8.2.2 Conductividad eléctrica (CE)

La salinidad del suelo es uno de los mayores problemas que pueden afectar actualmente a la productividad de los cultivos, debido a que la salinidad causa la degradación del suelo, reduciendo la disponibilidad de humedad, causando la defloculación y compactación del suelo volviéndolos impermeables al agua y al aire, lo cual afecta gravemente al crecimiento de los cultivos dificultando el desarrollo de éstos (Partida et al., 2006). Una manera para determinar la salinidad del suelo es mediante la conductividad eléctrica (CE), que nos indica de manera rápida el contenido de sales, y que nos puede servir para establecer la viabilidad, la factibilidad y el desarrollo de un cultivo. Por otro lado, es importante mencionar que la CE se ve afectada por varios factores, como el contenido de agua, el tipo de arcilla, la textura

del suelo, la calidad del agua de riego, entre otros (Cortés, Pérez, & Camacho, 2013; Mayol et al., 2012).

En este sentido, la conductividad eléctrica de los suelos en este estudio se presentó en el rango de 0.2 a 1.8 dS m⁻¹, y según la clasificación dada por la normatividad nacional el 45 % de las muestras presentan efectos despreciables de salinidad (CE < 1.0 dS m⁻¹), mientras que en el resto de las muestras los suelos resultaron ligeramente salinos. Esto nos indica que los suelos de la cuenca del río Duero en su mayoría no presentan problemas de salinidad y son fértiles, en función a la CE.

8.2.3 Materia orgánica (% MO)

La materia orgánica del suelo la podemos entender como la parte orgánica del suelo que se compone de residuos de origen animal o vegetal, o una mezcla de estos, que están en estado parcial de descomposición o en descomposición (Julca et al., 2006). La materia orgánica es importante porque tiene efectos benéficos sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo; ejemplos de estos efectos benéficos son: mejora la estructura del suelo, aumenta la porosidad, aireación y retención de agua; evita la erosión del suelo al disminuir el escurrimiento superficial del agua y aumentando la estabilidad de los agregados; aumenta la capacidad del intercambio catiónico, la disponibilidad de macro y micronutrientes para las plantas; favorece los procesos de mineralización, entre otros (Trinidad & Velasco, 2016).

Tabla 9.- Resultados de análisis físico-químicos en muestras de suelo.

	Unidad	*1FS	*2FS	*3FS	*4FS	*5FS	*6FS	*7FS	*8FS	*9FS	*10FS	*11FS
pH		7.6	7.7	7.4	6.8	7.6	7.8	8.1	8.0	7.8	8.6	8.0
CE	dS m⁻¹	1.3	0.2	0.3	1.2	0.3	1.1	1.8	1.0	1.6	1.2	0.8
¹MO	%	12.2	1.9	3.8	4.3	2.0	3.1	1.7	3.1	3.5	3.0	1.8
B	mg Kg⁻¹	13	4.4	6.3	10.3	9.7	7.6	4.8	9.7	17.2	20	11.7
P	mg Kg⁻¹	32.4	7.0	10.5	74.7	54.2	20.1	18.5	57.8	25.1	8.0	8.9
²CIC	Cmol (+) Kg⁻¹	29.2	17.8	21.9	22.3	30.3	51.1	36.1	34.8	29.6	42.5	26.1
Ca	Cmol (+) Kg⁻¹	7.42	2.57	3.73	3.99	6.10	12.85	11.1	7.22	8.13	12.77	6.39
Mg	Cmol (+) Kg⁻¹	2.59	1.42	1.68	1.28	2.73	5.26	2.27	3.01	2.05	3.10	2.10
Na	Cmol (+) Kg⁻¹	0.08	0.11	0.05	0.07	0.14	0.30	0.29	0.06	0.04	1.78	0.40
K	Cmol (+) Kg⁻¹	0.94	0.47	0.41	0.90	0.55	0.60	0.52	0.52	0.97	0.78	0.70
Mn	mg Kg⁻¹	20.0	18.1	7.48	55.7	44.0	27.3	54.1	14.4	38.9	21.3	9.95
Fe	mg Kg⁻¹	181.2	27.2	51.6	75.9	25.1	20.6	4.75	26.4	11.1	3.65	7.35
Zn	mg Kg⁻¹	65.2	35.5	11.3	37.8	19.9	7.79	4.82	16.7	9.22	8.34	3.24
Cu	mg Kg⁻¹	2.18	1.01	2.82	3.28	7.60	2.37	1.29	1.58	0.00	0.62	1.03
Pb	mg Kg⁻¹	0.48	0.87	3.49	0.20	0.46	0.39	0.41	0.06	0.18	1.78	0.94
Ni	mg Kg⁻¹	1.10	0.11	1.10	0.73	0.51	1.34	0.07	0.62	0.26	0.19	0.25

*1FS, *2FS, ..., *11FS: Muestras. ¹MO: Materia Orgánica. ²CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico.

De esta manera, el contenido de materia orgánica en los suelos bajo estudio estuvo en el rango de 1.7 a 12.2 %, y según la clasificación de la normatividad nacional la mayoría son suelos con muy bajo contenido de materia orgánica, y solamente un sitio resultó con alto contenido (sitio 1, Carapan). Si bien, los valores encontrados en los suelos son clasificados como muy bajo contenido de materia orgánica, estos son valores comúnmente encontrados y reportados para suelos agrícolas en México (Trinidad & Velasco, 2016); por otro lado, es destacable el contenido de materia orgánica encontrado en el primer sitio de muestreo (12.2 %), que cabe resaltar que, a diferencia de los demás sitios muestreado este fue un suelo tomado en una parte boscosa y no un suelo agrícola, y que el porcentaje de materia orgánica encontrado resulta elevado incluso para la mayoría de los suelos en México. Sin embargo, existen estudios realizados en suelos de la zona donde se tomó esta muestra de suelo (Sierra Tarasca, Michoacán) y que han encontrado valores similares o incluso superiores (hasta 16 %), de materia orgánica en esta región lo que sustenta el valor observado en este trabajo (Cruz & Etchevers, 1988; Venegas et al., 1999; Alcalá, Ortiz, & Gutiérrez, 2001).

8.2.4 Textura de los suelos

La textura del suelo es la proporción relativa de las diferentes partículas que componen el suelo, que son de diferente tamaño, siendo estas: arena, limo y arcilla. La textura nos da una visión general de las propiedades del suelo, nos permite conocer la facilidad para trabajar el suelo, la tasa de infiltración, y la capacidad de retención de agua y aire (Gaines & Gaines, 1994).

En la tabla 10 se observa el tipo de textura de los suelos estudiados, en la tabla se puede observar que la mayoría de los suelos son de textura arcillosa (Clase R) pues el contenido de arcilla fue superior al 40 %, estos porcentajes de arcillas son comunes en los suelos vertisoles, los cuales predominan en la zona de estudio (CETENAL, 1974). También se detectaron suelos con textura francosa (Carapan) y franco-arcillosa-arenosa (Chilchota).

Tabla 10.- Clasificación de los suelos de acuerdo con la textura.

Muestra	% A	% Ar	% L	Clase
1FS	48.2	20.16	31.64	C
2FS	27.84	46.52	25.64	R
3FS	25.84	40.52	33.64	R
4FS	47.84	26.52	25.64	Cra
5FS	21.84	52.52	25.64	R
6FS	13.48	76.88	9.64	R
7FS	25.84	50.52	23.64	R
8FS	29.84	46.52	23.64	R
9FS	35.84	40.52	23.64	R
10FS	13.84	70.52	15.64	R
11FS	21.84	42.52	35.64	R

8.2.5 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La capacidad de los suelos para adsorber cationes es denominada capacidad de intercambio catiónico (CIC), y esta estima los sitios disponibles o de carga de las arcillas, refiriéndose tanto a cargas permanentes como a cargas dependientes del pH. Los cationes involucrados en la CIC son comúnmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y NH_4^+ . La CIC también funciona como un indicador indirecto de la capacidad amortiguadora de los suelos (Pérez et al., 2017).

Los valores de CIC estuvieron en el rango de 17.8 a 51.1 Cmol (+) Kg^{-1} , y según la clasificación de la normatividad nacional los suelos variaron de clase media (15 – 25 Cmol (+) Kg^{-1}), alta (25 – 40 Cmol (+) Kg^{-1}) y muy alta (CIC > 40 Cmol (+) Kg^{-1}).

8.3 Determinación de contaminantes orgánicos semi-volátiles (COSV-PAE)

8.3.1 COSV-PAE en aguas superficiales

Para la determinación de los COSV-PAE se realizó una curva de calibración para la determinar la concentración aproximada de estos compuestos en ambas matrices de estudio (agua y suelo). Como estándar para la calibración se utilizó el compuesto di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) y dibutil ftalato (DBP), debido a que son de los compuestos más fabricados a nivel mundial, y más utilizados en la industria como plastificante. La cuantificación se realizó mediante el cálculo del área integrada bajo la curva, de los picos detectados utilizando el espectro de masas del ion 149, que es característico de los ftalatos, y el tiempo de retención de 20.06 ± 0.01 min y 10.46 ± 0.01 min para el DEHP y DBP, respectivamente. Para el caso de las muestras de aguas, los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11.- Concentración de DEHP y DBP detectada en muestras de aguas.

Muestra	DEHP ¹ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DBP ² ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1F	4.40	27.5
2F	1.60	32.4
3F	7.20	3.50
4F	0.95	6.80
5F	ND ⁺	2.40
6F	ND	1.85
7F	0.93	1.45
8F	ND	11.1
9F	0.47	5.20
10F	ND	7.60
11F	4.20	2.85
12F	ND	4.20

DEHP¹: Di(2etilhexil) ftalato; DBP²: Dibutil ftalato; ND⁺: No Detectado

El DEHP se detectó en el 50 % de las muestras, con un rango de valores entre 0.47 y 7.20 $\mu\text{g L}^{-1}$ y un valor medio de 2.82 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estos valores son un poco mayores a los encontrados en investigaciones realizadas en México (0.075 – 2.28 $\mu\text{g L}^{-1}$) (Félix et al., 2013), y distintas partes del mundo, como en el occidente de China (0.073 – 0.261 $\mu\text{g L}^{-1}$), en India (0.51 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor medio), Canadá (0.17 – 0.44 $\mu\text{g L}^{-1}$), Holanda (0.08 – 2.35 $\mu\text{g L}^{-1}$) y España (0.19 – 0.88 $\mu\text{g L}^{-1}$) (Garrido et al., 2009; Selvaraj et al., 2014; Peijnenburg & Struijs, 2006; Mackintosh et al., 2006; He et al., 2020). Por otro lado, existen estudios en donde los valores de DEHP encontrados en aguas superficiales son mayores que los registrados en esta investigación, ejemplo de estas investigaciones son las realizadas en Austria (3.4 – 34 $\mu\text{g L}^{-1}$), China (3.54 – 101.1 $\mu\text{g L}^{-1}$) y Francia (5.16 – 20.80 $\mu\text{g L}^{-1}$) (Clara et al., 2010; Chi, 2009; Net et al., 2014).

El DBP se detectó en todas las muestras de agua, y el rango de concentración estuvo entre 1.45 y 32.4 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una media de 8.9 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estos valores son mayores a los encontrados en investigaciones realizadas en diferentes locaciones del mundo, por ejemplo, en Austria (nd – 8.7 $\mu\text{g L}^{-1}$), España (0.25 – 1.76 $\mu\text{g L}^{-1}$), Francia (0.22 – 3.86 $\mu\text{g L}^{-1}$), China (0.32 – 3.65 $\mu\text{g L}^{-1}$) y Holanda (0.14 – 1.80 $\mu\text{g L}^{-1}$) (Clara et al., 2010; Dominguez et al., 2015; Net et al., 2014; Peijnenburg & Struijs, 2006; Zhang et al., 2015).

En cuanto a la normativa para la calidad de las aguas superficiales, solamente en la Unión Europea se ha establecido un límite máximo de 1.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el DEHP dictaminado en la Directiva 2008/105/CE de la Comisión Europea (Clara et al., 2010), por lo que en cuanto al valor medio (2.82 $\mu\text{g L}^{-1}$), las aguas del río Duero rebasan este límite. Para el DBP no existe límite establecido en alguna normativa nacional o internacional.

La mayoría de las investigaciones realizadas sobre aguas superficiales o en aguas para riego coinciden en que los dos compuestos más abundantes encontrados son el DEHP y DBP, siendo en la mayoría más abundante el DEHP (Clara et al., 2010; Félix et al., 2013; Net et al., 2014; Selvaraj et al., 2014; Peijnenburg & Struijs, 2006; Mackintosh et al., 2006; He et al., 2020; Gao et al., 2014; Sha et al., 2007). La mayor

ocurrencia de estos compuestos en las aguas superficiales se debe a que son de los compuestos más utilizados y producidos a nivel mundial (Gao et al., 2014). La presencia de estos compuestos en las aguas del río Duero puede deberse principalmente a la descarga de aguas residuales domésticas e industriales, a la presencia de desechos plásticos en el río, a la escorrentía de agua de lluvia en suelos contaminados con desechos plásticos y a la escorrentía del agua en suelos agrícolas donde se utilizan plásticos de protección, invernaderos y hay un uso intensivo de fertilizantes y pesticidas (Gao et al., 2014; Félix et al., 2013; Zhang et al., 2015).

Además del DEHP y DBP identificado y cuantificado en las muestras de agua, también se detectó la presencia de otros compuestos orgánicos que son presentados en la tabla 12, en donde se expone también sus principales usos y posible procedencia. Dentro de estos compuestos detectados la mayoría provienen de productos utilizados en el hogar, de higiene y cuidado personal, otros más son utilizados como solventes o como parte del proceso de fabricación de otros productos, así como la presencia de algunos pesticidas. Los cromatogramas obtenidos de cada una de las muestras, así como el espectro de masas del ion 149, se presentan en el anexo (figura 1B a figura 11 B).

Tabla 12.- Otros compuestos orgánicos detectados en las muestras de aguas.

Compuesto	Fórmula / CAS	Usos
Ethanol, 2-phenoxy-	$C_8H_{10}O_2$ 122-99-6	Utilizado en cosméticos, como fijador de perfume, repelente de insectos.
2-Methyl-2,4-pentanediol	$C_6H_{14}O_2$ 107-41-5	Se utiliza en productos de cuidado para la piel y cabello, jabón, entre otros.
Ethanamine, N-ethyl-	$C_4H_{11}N$ 109-89-7	En la producción de caucho, resinas, productos farmaceuticos, insecticidas, entre otros.
Azaconazole	$C_{12}H_{11}Cl_2N_3O_2$ 60207-31-0	Usado como fungicida.
Cyclobarbital	$C_{12}H_{16}N_2O_3$ 52-31-3	Como farmacéutico para ayudar en el insomnio.

Diisooctyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄ 27554-26-4	Utilizado como plastificante del PVC, resinas vinílicas.
o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄ 527-84-4	Como solvente, fabricación de resinas sintéticas, abrillantadores de metales, fragancias.
3-Pentanone	C ₅ H ₁₀ O 96-22-0	Utilizado como solvente en pinturas.
4-Nitro-3-(trifluoromethyl)phenol	C ₇ H ₄ F ₃ NO ₃ 88-30-2	Uso como pesticida restringido.
-2-Imidazolidinone	C ₃ H ₆ N ₂ O 120-93-4	Se utiliza en formulaciones de plastificantes, lacas y adhesivos, como insecticida, en la industria textil y en la construcción.
Propanoic acid, anhydride	C ₆ H ₁₀ O ₃ 122-62-6	Agente esterificante para aceites de perfume, grasas, celulosa, resinas alquiladas, colorantes, fármacos y como agente deshidratante, y en agroquímicos
Acetamide	C ₂ H ₅ NO 60-35-5	Se utiliza como solvente, estabilizador, en perfumes, lacas, explosivos, como suavizante en textiles, cuero, papel y algunos plásticos.
Diglycolic acid	C ₄ H ₆ O ₅ 110-99-6	Usado en ocasiones como suavizante del PVC, también se utiliza en productos de limpieza, y como ingrediente inerte en pesticidas.
N-Formylmethamphetamine	C ₁₁ H ₁₅ NO 42932-20-7	Se utiliza en la síntesis de metanfetamina, o como droga estupefaciente.
2-Chloro-4-phenylphenol	C ₁₂ H ₉ ClO 92-04-6	En productos desinfectantes y antimicrobianos, aunque su uso en EEUU está restringido.

8.3.1.1 Efecto de las propiedades físico-químicas del agua en la concentración de ftalatos

En la Tabla 13 se muestra la matriz de correlaciones entre los datos de las propiedades físico-químicas del agua y las concentraciones de DEHP y DBP. Para el DEHP se observa que en general las correlaciones son negativas, indicando que probablemente estas variables (pH, CE, cationes y aniones mayores) pueden asociarse a la descomposición de este compuesto en el agua del río, limitando su acumulación. Para el DBP se observa una tendencia similar, con excepción del pH aunque con un valor de correlación bajo.

Tabla 13.- Matriz de correlaciones (Pearson, 5%) para las variables físico-químicas del agua y la concentración de ftalatos (DEHP,DBP).

Variables	CE	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	Cl	SO ₄	DEHP	DBP
pH	0.481	0.514	0.648	0.061	0.685	0.871	0.445	0.518	0.443	-0.068	0.164
CE		0.986	0.973	0.873	0.950	0.798	0.993	0.993	0.983	-0.408	-0.329
Ca			0.975	0.870	0.951	0.808	0.968	0.992	0.986	-0.383	-0.386
Mg				0.759	0.986	0.902	0.954	0.983	0.952	-0.307	-0.259
Na					0.696	0.420	0.869	0.852	0.900	-0.453	-0.453
K						0.939	0.930	0.967	0.914	-0.323	-0.283
CO ₃							0.773	0.828	0.755	-0.220	-0.144
HCO ₃								0.977	0.969	-0.441	-0.328
Cl									0.978	-0.377	-0.346
SO ₄										-0.435	-0.409
DEHP											0.169

8.3.2 COSV-PAE en suelos agrícolas

En los suelos también se detectó la presencia del DEHP y DBP. Los valores de concentración detectados en el suelo para ambos compuestos se exponen en la tabla 14. El DEHP se detectó en 8 de las 11 muestras, el rango de valores estuvo entre 0.49 y 7.25 $\mu\text{g g}^{-1}$, con una media de 2.39 $\mu\text{g g}^{-1}$. El DBP estuvo en un rango de valores entre 0.15 y 1.20 $\mu\text{g g}^{-1}$, con una media de 0.53 $\mu\text{g g}^{-1}$ y se detectó en 10 de las 11 muestras.

Tabla 14.- Concentración de DEHP y DBP encontrada en muestras de suelos.

Muestra	DEHP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DBP ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1FS	1.65	0.20
2FS	2.30	0.52
3FS	1.35	0.70
4FS	7.25	0.30
5FS	ND	1.20
6FS	1.70	0.90
7FS	1.80	0.40
8FS	ND	ND
9FS	ND	0.15
10FS	0.49	0.30
11FS	2.55	0.60

Los valores de DEHP encontrados en las muestras de suelo son equiparables a las encontradas en suelos agrícolas de distintas partes de China, que es donde existen la mayor cantidad de investigaciones realizadas de ftalatos en suelos. Los rangos presentados en los distintos suelos agrícolas de China son: $0.64 - 2.39 \mu\text{g g}^{-1}$ (Beijing) (Li et al., 2018), $0.073 - 5.32 \mu\text{g g}^{-1}$ (Península Shandong) (Chai et al., 2014), $1.15 - 7.99 \mu\text{g g}^{-1}$ (Harbin) (Xu et al., 2008), $0.24 - 4.18 \mu\text{g g}^{-1}$ (Nanjing) (Wang et al., 2015) y $0.31 - 2.31 \mu\text{g g}^{-1}$ (Li et al., 2020). Por otro lado, también existen investigaciones en otras partes del mundo en donde las cantidades de DEHP fueron menores, como en Dinamarca ($0.012 - 0.04 \mu\text{g g}^{-1}$) (Vikelsøe et al., 2002), Reino Unido ($0.022 - 0.075 \mu\text{g g}^{-1}$) (Gibson et al., 2005) y República Checa ($0.03 - 0.73 \mu\text{g g}^{-1}$) (Zorníková et al., 2011).

En tanto que los valores de DBP son menores o equiparables a los encontrados en investigaciones de diversas partes del mundo, por ejemplo: en Harbin, Beijing y Shandong, China con rango de valores de $3.18 - 29.37 \mu\text{g g}^{-1}$, $2.01 - 3.61 \mu\text{g g}^{-1}$ y $0.016 - 15.72 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente (Xu et al., 2008; Li et al., 2018; (Chai et al., 2014); mientras que en República Checa se obtuvieron valores entre $0.28 - 1.59 \mu\text{g g}^{-1}$ (Zorníková et al., 2011).

Las investigaciones coinciden en que los ftalatos más abundantes y encontrados con mayor frecuencia en los suelos agrícolas son el DEHP y DBP (Gao et al., 2014; Li et al., 2020; Chai et al., 2014; Li et al., 2018; Zhang et al., 2015). La presencia de DEHP y DBP en los suelos agrícolas de la cuenca del río Duero puede deberse a distintos orígenes, principalmente por el uso de aguas residuales del río para el riego de los cultivos, el uso de plásticos para cubrir o proteger el suelo en prácticas de cultivo como invernaderos o el mulching (acolchado del suelo para brindar protección y mejorar condiciones del suelo), el uso de fertilizantes y pesticidas que contienen ftalatos, y por deposición atmosférica (Li et al., 2018; Garrido, 2015; Gao et al., 2014; Zhang et al., 2015). La abundancia del DEHP en el suelo se debe principalmente a su baja solubilidad en agua, baja volatilidad, peso molecular alto y a que es altamente hidrofóbico, que provocan que se una fuertemente al suelo (siendo mayor su presencia en aquellos con mayor contenido de materia orgánica) y lo vuelven difícilmente lixiviable y volatilizable (Garrido, 2015; Li et al., 2018).

Para los suelos no existen normativas nacionales o internacionales que regulen el contenido de ftalatos en los suelos, hasta ahora solo el Departamento de Conservación Ambiental del estado de Nueva York, Estados Unidos, ha establecido concentraciones recomendadas de ciertos ftalatos en el suelo. Para el DEHP se estableció un límite de recomendación de $4.35 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que para el DBP es de $0.081 \mu\text{g g}^{-1}$. En este sentido, la mayoría de los suelos agrícolas de la cuenca del río Duero están dentro del límite establecido para el DEHP, en tanto que sobrepasan el límite para el DBP (Zhang et al., 2015; Li et al., 2018).

Además del DEHP y DBP, se detectaron otros compuestos orgánicos contaminantes en las muestras de suelo, se encontraron otros tipos de ftalatos, solventes, pesticidas, compuestos provenientes de cosméticos, productos de higiene y cuidado personal, productos farmacéuticos y compuestos utilizados para la elaboración de drogas. Estos compuestos detectados, así como sus principales usos se muestran en la tabla 14. Los cromatogramas obtenidos para cada muestra y su espectro de masas del ion 149, se presentan en el anexo (figura 12B a figura 22B).

Tabla 15.- Otros compuestos orgánicos detectados en las muestras de suelos.

Compuesto	Fórmula / CAS	Usos
Dimethyl glutarate	C ₇ H ₁₂ O ₄ 1119-40-0	Como solvente para quitar pinturas y esmaltes, se utiliza también en adhesivos, selladores y masilla, productos de limpieza automotriz, limpiadores de baños y azulejos, y en productos de limpieza en general
Isophorone	C ₉ H ₁₄ O 78-59-1	Se utiliza como solvente en tintas de impresión, pinturas, lacas, plásticos y adhesivos, en pesticidas, pero también es un metabolito de los arándanos.
Squalene	C ₃₀ H ₅₀ 111-02-4	Es utilizado como bactericida, como intermediario en la fabricación de productos farmacéuticos, colorantes orgánicos, caucho y agentes tensioactivos. Pero también es un metabolito de plantas, seres humanos, ratones y <i>S. cerevisiae</i> .
Quinoline	C ₉ H ₇ N 91-22-5	Utilizado en la fabricación de tintes, sulfato de hidroxiquinolina y niacina, como disolvente de terpenos y resinas, se utiliza en la producción de 8-hidroxiquinolina precursor de pesticidas.
Propanoic acid, anhydride	C ₆ H ₁₀ O ₃ 122-62-6	Agente esterificante para aceites de perfume, grasas, celulosa, resinas alquiladas, colorantes, fármacos y como agente deshidratante, y en agroquímicos.
o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄ 527-84-4	Utilizado como solvente, en fabricación de resinas sintéticas, abrillantadores de metales y fragancias.
Ethanol, 2-phenoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₂ 122-99-6	En cosméticos, como fijador de perfume y repelente de insectos
Di-n-octyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄ 117-84-0	Se usa para dar flexibilidad y maleabilidad a plásticos, es usado en revestimientos de alfombras, tubos médicos, bolsas para sangre, baldosas para pisos, materiales para empacar, alambres, cables, adhesivos, en cosméticos y plaguicidas.
1-Butanol, 2-ethyl-	C ₆ H ₁₄ O 97-95-0	Solvente para resinas, aceites, ceras, colorantes, en perfumes, en productos farmacéuticos, lacas, tintes de impresión.

Urea, phenyl-	C ₇ H ₈ N ₂ O 64-10-8	Uso principal como pesticida en relación con otros compuestos. Se utiliza en productos de higiene y cuidado personal, al ser un metabolito del jazmín se utiliza en la perfumería, como disolvente de acetato y nitrato de celulosa, en lacas, en la extracción de aceites y resinas.
Acetic acid, phenylmethyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂ 140-11-4	
Difenoxin	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₂ 28782-42-5	Es un fármaco opioide que en combinación con otros compuestos (usualmente atropina) sirve para tratar la diarrea, aunque es administrada bajo prescripción médica.
Vinyl butyrate	C ₆ H ₁₀ O ₂ 123-20-6	Es utilizado en la producción para hacer plásticos y pinturas.
Diisooctyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄ 27554-26-4	Utilizado como plastificante del PVC, resinas vinílicas.
Aziridine, 2-methyl-	C ₃ H ₇ N 75-55-8	En la producción de papel, caucho, textiles, pinturas, y en la industria farmacéutica.
2-Chloro-4-phenylphenol	C ₁₂ H ₉ ClO 92-04-6	En productos desinfectantes y antimicrobianos, aunque su uso en EEUU está restringido.

8.3.2.1 Efecto de las propiedades físico-químicas de los suelos en la concentración de ftalatos

En la tabla 16 se presenta la matriz de correlaciones para las propiedades físico-químicas de los suelos estudiados y las concentraciones de ftalatos (DEHP y DBP) detectadas. Se observa que en estas matrices ambientales el pH se relaciona de forma negativa y significativa para el caso del DEHP, y con baja significancia para el DBP. La M.O. presenta una correlación negativa, aunque con baja significancia, para la concentración de DBP. En este caso, se esperaría una relación positiva de acuerdo con otros autores (Garrido, 2015; Li et al., 2018) quienes mencionan que la M.O. del suelo actúa adsorbiendo los compuestos DEHP y otros ftalatos, limitando su lixiviación y volatilización. Sin embargo, el contenido de materia orgánica en un suelo contribuye a la proliferación de microorganismos y su actividad se ha identificado como la principal vía para la descomposición de estos compuestos (Li et al., 2018). Otras

propiedades que muestran relaciones significativas con el contenido de ftalatos es el contenido de arcilla, aunque negativo para el DEHP y positivo para el DBP.

Tabla 16.- Matriz de correlaciones (Pearson, 5%) para las variables físico-químicas del suelo y la concentración de ftalatos (DEHP,DBP).

Variables	MO	Arcilla	CIC	Mn	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni	DEHP	DBP
pH	-0.261	0.617	0.563	-0.306	-0.486	-0.498	-0.452	0.047	-0.460	-0.669	-0.140
MO		-0.574	-0.068	-0.136	0.950	0.798	-0.011	-0.057	0.532	0.082	-0.348
Arcilla			0.753	-0.069	-0.689	-0.661	-0.032	0.090	-0.072	-0.414	0.400
CIC				0.087	-0.266	-0.399	-0.080	-0.216	0.224	-0.372	0.079
Mn					-0.077	0.023	0.305	-0.529	-0.214	0.364	0.042
Fe						0.899	0.164	-0.042	0.558	0.273	-0.228
Zn							0.179	-0.217	0.309	0.336	-0.233
Cu								-0.023	0.320	0.036	0.705
Pb									0.171	-0.119	0.227
Ni										0.114	0.205
DEHP											-0.081

8.4 Análisis estadístico

El análisis estadístico descriptivo de los resultados de los análisis físico-químicos se presentan en la tabla 17 en esta tabla se exponen los análisis descriptivos de los dos años de muestreo (2020 y 2021), se presenta el rango (máximo y mínimo) de valores encontrados para cada variable, la media y la desviación estándar.

Al hacer un análisis comparativo entre los datos descriptivos para cada año de estudio con el fin de observar las tendencias temporales de las aguas del río Duero, lo principal a destacar es la tendencia a la acidificación de las aguas pues se observa una disminución del pH en la media general del 2021 respecto a la del 2020; también se puede observar un incremento en la concentración salina, pues la media de la CE del 2021 fue mayor a la del año anterior, mostrando una tendencia a la salinización de las aguas; por otro lado, aumentó la concentración media del P y del N-NO₃ en un 20 y 44 %, respectivamente, sin embargo, para el 2021 no se detectó el N-NH₄ en las muestras de agua; finalmente, se detectó la presencia de metales tóxicos (Fe y Mn)

para el 2021, mientras que en el 2020 no se detectó la presencia de ningún metal tóxico.

Tabla 17.- Análisis estadístico descriptivo de aguas.

Parámetro	Unidad	2020			2021		
		Rango (Min - Max)	Media	*DE	Rango (Min - Max)	Media	DE
pH		7.3 - 8.4	7.65	0.28	7.2 - 8.5	7.54	0.33
CE	μS/cm	177 - 402	303	88	188 - 948	384	223
SDT	mg/L	87 - 202	151	44	93 - 473	191	111
Ca ²⁺	meq/L	1.0 - 1.8	1.36	0.24	0.28 - 1.86	0.76	0.43
Mg ²⁺	meq/L	2.4 - 5.7	3.73	0.71	0.67 - 1.8	1.00	0.31
Na ⁺	meq/L	1.01 - 2.72	1.85	0.74	0.57 - 2.21	1.36	0.58
K ⁺	meq/L	0.2 - 0.3	0.22	0.04	0.05 - 0.69	0.20	0.17
CO ₃ ⁻	meq/L	+ND	ND	0.00	0 - 0.6	0.60	-
HCO ₃ ⁻	meq/L	1.33 - 2.69	2.06	0.54	1.4 - 5.5	2.50	1.22
Cl ²⁻	meq/L	0.0 - 0.8	0.35	0.21	0.15 - 1.85	0.60	0.48
SO ₄ ²⁺	meq/L	0.1 - 0.9	0.54	0.29	0.001 - 0.73	0.23	0.21
RAS	meq/L	0.63 - 1.65	1.15	0.43	0.82 - 2.16	1.50	0.43
B	mg/L	0.01 - 0.51	0.17	0.16	0.03 - 0.51	0.24	0.22
P	mg/L	0.31 - 2.27	1.08	0.66	0.3 - 2.65	1.30	1.00
N-NO ₃	mg/L	0.2 - 2.2	1.10	0.56	0.12 - 3.36	1.58	0.95
N-NH ₄	mg/L	0.17 - 2.12	0.95	0.78	-	-	-
Fe	mg/L	ND	-	-	0 - 0.4	0.052	0.12
Mn	mg/L	ND	-	-	0 - 0.056	0.01	0.02
Cu	mg/L	ND	-	-	ND	-	-
Pb	mg/L	ND	-	-	ND	-	-
Cd	mg/L	ND	-	-	ND	-	-
Ni	mg/L	ND	-	-	ND	-	-
Zn	mg/L	ND	-	-	ND	-	-

*DE: Desviación estándar; +ND: No detectado.

8.4.1 Análisis estadístico multivariado

En esta sección se presentan los distintos análisis estadísticos multivariados realizados a los resultados de las muestras de agua, tanto del 2020 como del 2021. En la tabla 18 se muestra el análisis de componentes principales (ACP) realizado con datos del 2020, la finalidad del realizar el ACP es observar el número de factores que

expliquen la mayor correlación de los datos obtenidos, y predecir con estos factores el posible origen de las variables físico-químicas tomadas. En este sentido, el 84 % de la varianza para los datos del 2020 se explica mediante dos factores; el factor 1 (F1) tiene correlación con la CE, el B, los cloruros (Cl^-), el SO_4^{2-} , el Ca^{2+} y el Na^+ , y el origen de estas variables se puede relacionar con la solubilización de las rocas y minerales del suelo, y con el vertido de los drenajes urbanos; en el factor 2 (F2) la correlación fue con el P y el N-NH_4 , y el origen de estos compuestos se relacionado con los drenajes agrícolas, debido a que estos compuestos provienen de los fertilizantes utilizados en la agricultura y en donde en muchas ocasiones son aplicados en exceso y con el riego el exceso de estos son arrastrados por la corriente.

Para el caso del 2021, los resultados del ACP se presentan en la tabla 19, en esta ocasión el 86 % de la varianza también se explica mediante dos factores y los cuales tienen correlación con las mismas variables que las del año 2020, mostrando que el origen de estas variables sigue siendo los ya descritos.

Tabla 18.- Análisis de componentes principales en muestras de aguas (año 2020).

	F1	F2
pH	-0.780	-0.506
CE	0.927	0.363
B	0.945	-0.217
P	0.340	0.887
N-NO₃	0.252	-0.718
N-NH₄	0.251	0.867
Cl⁻	0.971	0.064
SO₄²⁻	0.955	0.264
Ca²⁺	0.945	0.198
Mg²⁺	0.397	0.169
Na⁺	0.946	0.222

Tabla 19.- Análisis de componentes principales en muestras de aguas (año 2021).

	F1	F2
pH	0.541	-0.766
CE	0.983	0.087
B	0.783	-0.111
P	0.407	0.835
N-NO₃	-0.763	-0.313
N-NH₄	0.125	0.784
Cl⁻	0.994	0.048
SO₄²⁻	0.981	0.129
Ca²⁺	0.995	0.046
Mg²⁺	0.980	-0.097
Na⁺	0.851	0.440

La clasificación ascendente jerárquica (CAJ) realizada a los sitios de muestreo clasificó en dos grupos definidos claramente a los sitios, los cuales nos demarcan en dos zonas la cuenca del río. En un grupo se encuentran los sitios de muestreo de la parta alta de la cuenca (Carapan a Zamora), la cual se observa que está menos contaminada; en el otro grupo están los sitios muestreados en la parte baja de la cuenca (Dren A hasta Ibarra), que se puede observar está más contaminada, pues la concentración de las variables resultó mayor.

Esta misma proporción y clasificación de sitios se observa en ambos años de muestreo y los dendrogramas que ilustran el análisis CAJ, se presentan en las figuras 7 y 8 (2020 y 2021, respectivamente).

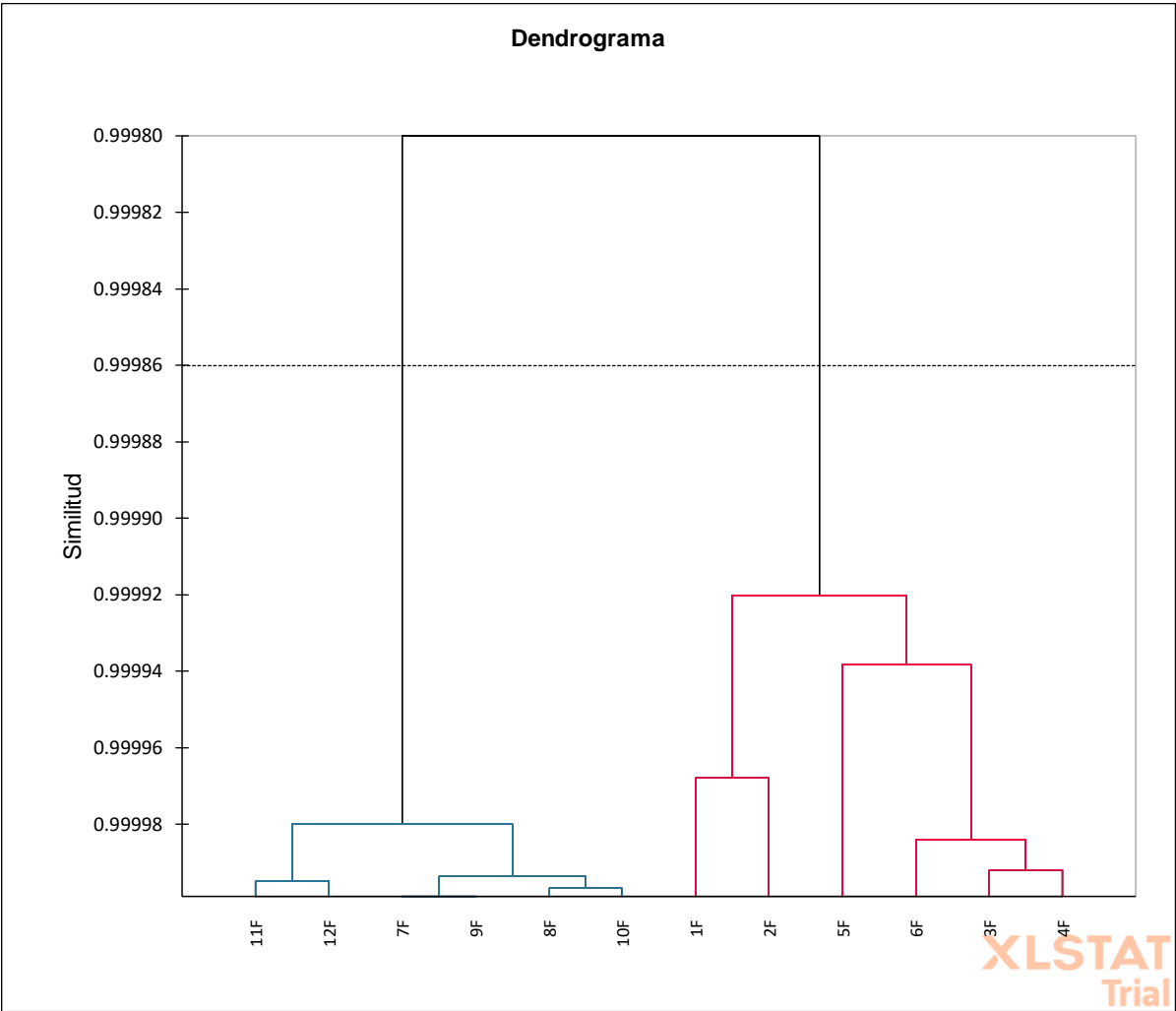


Figura 7.- Clasificación por CAJ de sitios de muestreo de aguas (muestras 2020).

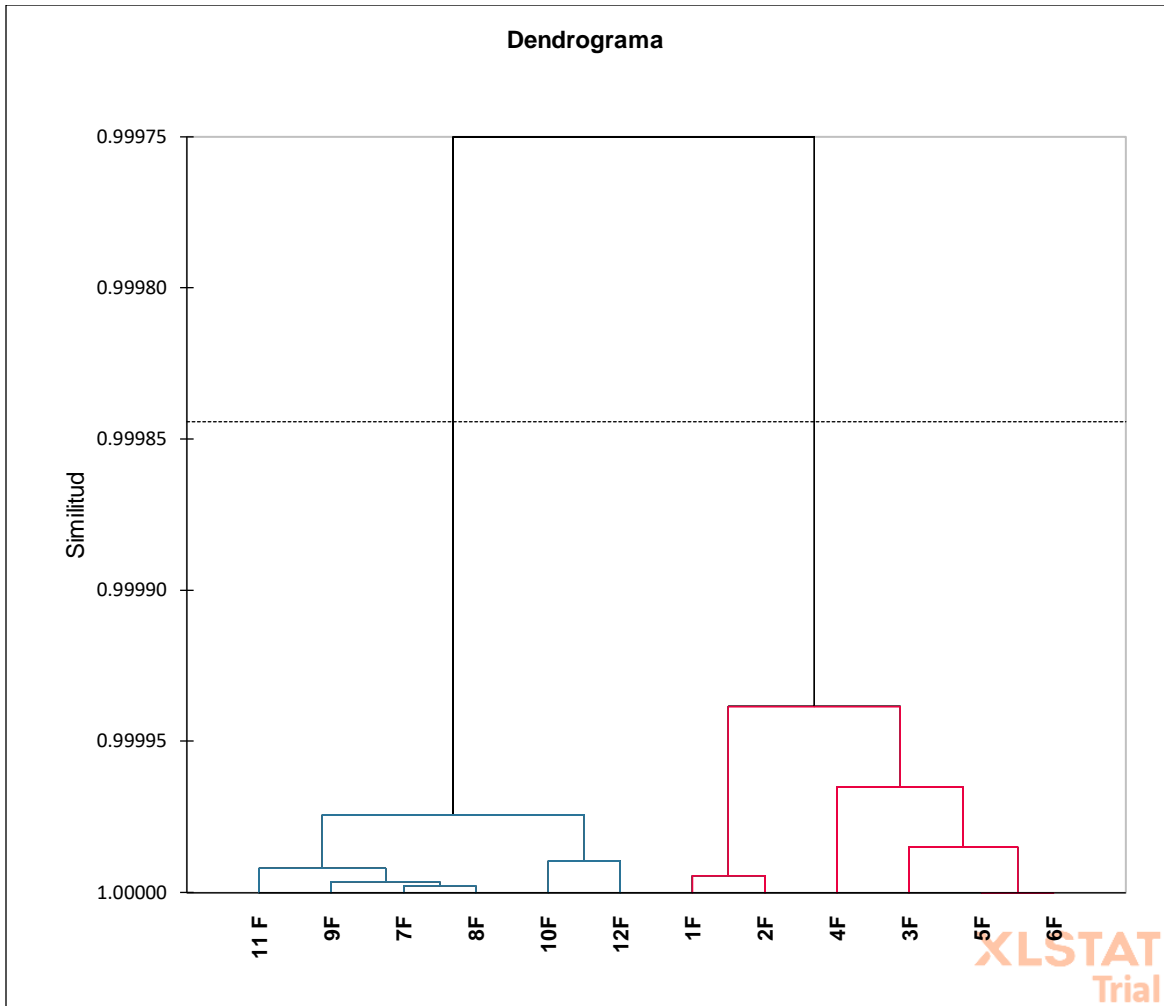


Figura 8.- Clasificación por CAJ de sitios de muestro de aguas (muestras 2021).

8.5 Revisión de las normativas nacionales e internacionales para el control de ftalatos

En la actualidad existen cerca de 100 diferentes tipos de ftalatos que se utilizan comúnmente a nivel mundial. Sin embargo, solo 26 se encuentran registrados en bases de datos, como en la Agencia Europea de Productos Químicos (ECHA), y de estos solo han sido restringidos unos pocos tomando como base normas regulativas como el Reglamento REACH de la Unión Europea (Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas) (de Prada, 2016).

Los países de la Unión Europea (UE) son de los principales que se han preocupado por los daños y efectos que los ftalatos llegan a ocasionar en la salud humana, y encabezan las normativas que regulan el uso y restricciones de los ftalatos. Se han elaborado distintos marcos legislativos para el uso de ftalatos en materiales que estén en contacto con alimentos, en productos químicos, productos sanitarios, juguetes y artículos de puericultura, dispositivos médicos y cosméticos (ACSA, 2019).

Una de las principales acciones que han realizado la UE es la creación de distintas normativas y reglamentos para regular la fabricación, seguridad y uso de las sustancias químicas. Reglamentos como el REACH o el CLP (Clasificación, Envasado y Etiquetado) son utilizados por la Comisión Europea para evaluar y limitar los riesgos que representan las sustancias químicas para el medio ambiente y la salud humana. En este sentido, desde 1999 la UE a través de la Decisión 1999/815/CE, estableció restricciones del uso, comercialización y fabricación de juguetes y artículos de puericultura con DBP, BBP, DINP, DEHP, DIDP y DNOP, como una medida para limitar la exposición de los niños a estos ftalatos. En el 2005 por medio de la Directiva 2005/84/CE se prohibió la comercialización de juguetes, artículos de puericultura y otros productos para niños, que contengan estos ftalatos (de Prada, 2016; ACSA, 2019).

Para el caso de los alimentos, desde 2008 existen en la UE límites de migración y restricciones establecidos en la Directiva 2007/19/CE para el uso de ftalatos autorizados en materiales en contactos con alimentos. Actualmente el Reglamento (UE) núm. 10/2011 regula el uso de materiales y objetos plásticos que son fabricados

estar en contacto con alimentos. Este reglamento establece límites máximos de migración y especificaciones de uso, y autoriza el DBP, BBP, DEHP, DIDP y DINP en la fabricación de materiales plásticos para alimentos (ACSA, 2019).

Por otro lado, el DBP, BBP, DEHP y DIBP se han clasificado como sustancias extremadamente preocupantes y tóxicas para la reproducción categoría 1B según el Reglamento CLP (Reglamento (CE) 1271/2008). Después se identificó que estas sustancias también son disruptores endocrinos, lo que llevó a que recientemente en el 2018 se aprobara una propuesta de restricción para el uso, fabricación y comercialización de estos ftalatos (Reglamento 2018/2005) (ACSA, 2019).

El uso de ftalatos como DEHP, DBP y BBP está prohibido en el uso de cosméticos por el Reglamento 1223/2009, en tanto que su uso está restringido en barnices y pinturas (Directiva 2003/36/CE y 2009/2/CE). En cuanto a la regulación de los dispositivos médicos, éstos están bajo la normatividad del Reglamento 2017/745 que busca garantizar la seguridad y el funcionamiento de los productos sanitarios, y la directiva 2007/47/CE que regula el uso de dispositivos médicos que contienen ftalatos (Ramos et al., 2015; Badia et al., 2018; ACSA, 2019).

En Estados Unidos la Comisión de Seguridad de los Productos de Consumo (CPSC) a través del Reglamento 16 CFR 1307 ha prohibido el uso en concentraciones mayores al 0.1 % de los ftalatos DEHP, DBP, BBP, DHEXP, DINP, DIBP, DCHP y DPENP en juguetes y artículos de puericultura (Muñoz, 2018). En Canadá solamente el DIDP está prohibido en el uso de productos para el cuidado de bebés. Mientras que en Taiwán el DEP y el DMP su uso está restringido en productos para niños a concentraciones menores al 0.1 % (Rodríguez, 2015).

Por otro lado, en cuanto a la calidad del agua para el consumo humano la Organización Mundial de la Salud (OMS) solo establece para el DEHP un valor máximo permisible (VMP) de $8 \mu\text{g L}^{-1}$, y no hace referencia a ningún otro ftalato (WHO, 2017). Por su parte, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos establece un VMP de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ para el agua de consumo humano (Vázquez et al., 2017).

Para el caso de México todavía no se han establecido normativas que regulen el uso, comercialización y fabricación de ftalatos y productos que contengan ftalatos. Esto a pesar de la información que existe de los efectos y riesgos que presentan los ftalatos para la salud humana y el ambiente. Por otro lado, quizás esta falta de normativas se deba a que existen pocas investigaciones en México sobre la presencia de estas sustancias químicas en el ambiente, en la salud humana y en los alimentos, que ayuden a entender cómo se da la distribución y el grado de concentración en la población mexicana.

9. Conclusiones

Los resultados indican un efecto negativo en la calidad del agua del río Duero de acuerdo con los parámetros físico-químicos analizados. Estos niveles crecientes de contaminación se pueden relacionar el vertido de las aguas residuales urbanas y aguas de drenajes agrícolas. El vertido de estas aguas residuales está causando una acidificación del río, lo que puede estar causando un aumento en la solubilización de rocas y minerales del suelo, incrementando la liberación de iones salinos a la solución. Otro proceso que contribuye a la salinización de las aguas del río Duero es la disminución de caudales debido a la extracción excesiva de aguas para el riego, tanto en los manantiales que alimentan al Duero como en la misma corriente del río. Esta salinización del agua observada en el índice RAS, indica que en algunos sitios hay que tener cuidado al utilizar estas aguas para riego, pues podría traer problemas de salinidad y sodicidad al suelo. En relación con los contaminantes orgánicos, se observó una presencia significativa de compuestos derivados de plastificantes (ftalatos) principalmente el DEHP y DBP, siendo una de las primeras referencias de estos contaminantes en la cuenca del río Duero.

10. Referencias

- ACSA. (2019). *Ftalatos en materiales en contacto con alimentos*. Obtenido de Agencia Catalana de Seguridad Alimentaria: <https://acsa.gencat.cat/es/actualitat/butlletins/acsa-brief/ftalats-en-materials-en-contacte-amb-aliments/>
- Addinsoft, I. (abril de 2021). *XLSTAT by Addinsoft*. Obtenido de <https://www.xlstat.com/es/>
- Alcala de Jesus, M., Ortiz Solorio, C., & Gutierrez Castorena, M. C. (2001). Clasificación de los suelos de la Meseta Tarasca, Michoacán. *Terra Latinoamericana*, 19(3), 227-239.
- Álvarez, M., Rubalcava, M., Cosgaya, G., De la Cruz, G., Eguía, D., Pérez, J. M., . . . Ortegón Aznar, I. (2019). Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en el fitobentos del Sistema Lagunar de Chelem, Yucatán, México. *Revista ECOVIDA*, 8(2), 169-178.
- Amaringo, F., Narváez, J. F., Gómez Arguello, M. A., & Molina, F. (2019). Contaminación en agua y sedimentos por hidrocarburos aromáticos policíclicos: Revisión de la dinámica y los métodos analíticos. *Gestión y Ambiente*, 22(1), 129-149. doi: <https://doi.org/10.15446/ga.v22n1.77874>
- APHA. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.). Washington, DC: APHA.
- Aramburo Domínguez, M. d. (2017). Extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos de muestras de interés medioambiental mediante ultrasonidos. *MoleQla: revista de las Ciencias de la Universidad de Pablo de Olavide*, 25.
- Ayers, R. S., & Westcot, D. W. (1985). *Water quality for agriculture* (29 ed.). (FAO irrigation and drainage paper, Ed.) Roma, Italia: FAO.

- Badia Tahull, M., Leiva Badosa, E., Colls Gonzalez, M., & Llo Talaveron, J. (2018). Disruptores endócrinos en nutrición artificial. *Nutrición Hospitalaria*, 35(2), 469-473.
- Baird, C., & Cann, M. (2014). *Química Ambiental*. Barcelona, España: Reverté.
- Banjac, Z., Ginebreda, A., Kuzmanovic, M., Marcé, R., Nadal, M., Riera, J., & Barceló, D. (2015). Emission factor estimation of ca. 160 emerging organic microcontaminants by inverse modeling in a Mediterranean river basin (Llobregat, NE Spain). *Science of the Total Environment*, 520, 241-252. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.055>
- Benjamin, S., Pradeep, S., Sarath Josh, M., & Kumar, S. (2015). A monograph on the remediation of hazardous phtalates. *Journal of Hazardous Materials*, 298, 58-72.
- Bernal Santana, N. (diciembre de 2015). Impacto del cambio de uso de suelo sobre los escurrimientos superficiales de la cuenca del río Duero, Michoacán. Jiquilpan, Michoacán.
- Bustamante Montes, P., Lizama Soberanis, B., Olaiz Fernandez, G., & Vázquez Moreno, F. (2001). Ftalatos y efectos en la salud. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 17, 205-215.
- Castellon Gomez, J. J., Bernal Muñoz , R., & Hernandez Rodriguez , M. d. (2015). Calidad del agua para riego en la agricultura protegida en Tlaxcala. *Ingeniería*, 19(1), 39-50.
- CETENAL. (1974). Carta edafológica (F-13-D88) Villa Chavinda. Escala 1:50 000. México: Comisión de Estudios del Territorio Nacional.
- Chai, C., Cheng, H., Ge, W., Ma, D., & Shi, Y. (2014). Phthalic Acid Esters in Soils from Vegetable Greenhouses in Shandong Peninsula, East China. *PLoS ONE*, 9(4).
- Chay Rincón , J., Pérez González, J. J., Schettino Bermúdez, B. S., Gutiérrez Tolentino, R., Sosa Pacheco, D., Escobar Medina, A., & Vega y León , S. (2019).

Presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en leche comercializada en la Ciudad de México, evaluando diferentes métodos de extracción. *Revista Mexicana de Ciencias Pesqueras*, 10(4), 1064-1076. doi:10.22319/rmcp.v10i4.4763

Chi, J. (2009). Phthalate acid esters in *Potamogeton crispus* L. from Haihe River, China. *Chemosphere*, 77(1), 48-52.

Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., . . . Chovanec, A. (2010). Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, 78, 1078-1084.

CONAGUA. (2018). *Estadísticas del Agua en México*. Ciudad de México.

CONAGUA. (2018). *Numeragua*. Ciudad de México.

Cortes, D. L., Perez, J., & Camacho Tamayo, J. (2013). Relación espacial entre la conductividad eléctrica y algunas propiedades químicas del suelo. *Revista U.D.C.A. Actualidad y Divulgación Científica*, 16(2), 401-408.

Cruz Huerta, L., & Etchevers, J. D. (1988). Determinación de las formas de nitrógeno en suelos derivados de cenizas volcánicas de la Sierra Tarasca, Michoacán, México. *Turrialba*, 38(2), 105-115.

de Prada, C. (2016). *Los ftalatos; Un problema de salud pública que debe ser abordado con urgencia para proteger a mujeres embarazadas y niños*. Obtenido de Hogar sin tóxicos: [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fwww.hogarsintoxicos.org%2Fsites%2Fhogarsintoxicos.org%2Ffiles%2Farchivos%2Fftalatos_un_problema_de_salud_publica.pdf&clen=3536634&chunk=true](https://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fwww.hogarsintoxicos.org%2Fsites%2Fhogarsintoxicos.org%2Ffiles%2Farchivos%2Fftalatos_un_problema_de_salud_publica.pdf&clen=3536634&chunk=true)

Dominguez Morueco, N., Gonzalez Alonso, S., & Varcancel, Y. (2015). Phthalate occurrence in rivers and tap water from central Spain. *Science of the Total Environment*, 500-501, 139-146.

- FAO. (16 de junio de 2021). *Textura del suelo*. Obtenido de http://www.fao.org/fishery/docs/CDrom/FAO_Training/FAO_Training/General/x6706s/x6706s06.htm
- FCEA. (2006). *El agua en México: lo que todas y todos debemos saber*. Ciudad de México .
- Felix Castañedo, T., Duran Alvarez, J., & Jimenez Cisneros, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Science of the Total Environment*, 454, 109-118.
- Félix, T., Durán, J. C., & Jimenez , B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Science of the Total Environment*, 109-118. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.088>
- Fernández, A. (2012). El agua: un recurso esencial. *Química Viva*, 11(3), 147-170. Obtenido de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=86325090002>
- Gaines, T., & Gaines, S. T. (1994). Soil texture effect on nitrate leaching in soil percolates. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25, 2561-2570.
- Gallardo, S. (2018). *Determinación de contaminantes orgánicos semivolátiles por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas*. Obtenido de Repositori Universitat Jaume I: <http://repositori.uji.es/xmlui/handle/10234/176372>
- Gao, D., Li, Z., Wen, Z., & Ren, N. (2014). Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China. *Chemosphere*, 95, 24-32.
- Garcia Fabila, M. M., Amaya Chavez, A., Bustamante Montes, P., Reyes Garcia, A., & Sanchez Meza, J. (2018). Ftalatos en alimentos de la canasta básica mexicana. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*, 9(21), 1180-1191.
- Garrido Frenich, A. (2015). Evaluación de la contaminación por DEHP en suelos de agricultura intensiva. *Salud Ambiental*.

- Garrido Frenich, A., Barco Bonilla, M., Lopez Martinez, J., Martinez Vidal, J., & Romero Gonzalez, R. (2009). Determination of di-(2-ethylhexyl)phthalate in environmental samples by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 32(9), 1383-1389.
- Gibson, R., Durán, J. C., León, K., Chávez, A., & Jiménez, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere*, 81(11), 1437-1445. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.09.006
- Gibson, R., Wang, M.-J., Padgett, E., & Beck, A. (2005). Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. *Chemosphere*, 61, 1336-1344.
- Gil, M., Soto, A., Usma, J., & Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- Halden, R. U. (2015). Epistemology of contaminants of emerging concern and literature meta-analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 2-9. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.074
- He, M., Lu, J., Wei, S., & Hageman, K. (2020). Phthalate esters in biota, air and water in an agricultural area of western China, with emphasis on bioaccumulation and human exposure. *Science of the Total Environment*, 698.
- Herrera Gavilán, J. A. (2020). Hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus efectos. *MoleQla*(39), 35-37.
- Ibarra Csstillo, D., Ruiz Corral, J. A., Gonzalez Eguiarte, D. R., Flores Garnica, J. G., & Diaz Padilla, G. (2009). Distribución espacial del pH de los suelos agrícolas de Zapopan, Jalisco, México. *Agricultura Técnica en México*, 35(3), 267-276.
- Inocencio Flores, D., Velazquez Machuca, M. A., Pimentel Equihua, J. L., Montañez Soto, J. L., & Venegas Gonzalez, J. (2013). Hidroquímica de las aguas subterráneas de la cuenca del río Duero y normatividad para uso doméstico. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 4(5), 111-126.

- Jiménez , B., Torregrosa , M., & Aboites , L. (2010). *El agua en México: cauces y encauces*. Ciudad de México.
- Julca Otiniano, A., Meneses Florian, L., Blas Sevillano, R., & Bello Amez, S. (2006). La materia orgánica, importancia y experiencias de uso en la agricultura. *IDESIA (Chile)*, 24(1), 49-61.
- Li, Y., Huang, G., Gu, H., Huang, Q., Lou, C., Zhang, L., & Liu, H. (2018). Assessing the risk of phthalate ester (PAE) contamination in soils and crops irrigated with treated sewage effluent. *Water*, 10.
- Li, Y., Huang, G., Zhang, L., Gu, H., Lou, C., Zhang, H., & Liu, H. (2020). Phthalate esters (PAEs) in soil and vegetables in solar greenhouses irrigated with reclaimed water. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Mackintosh, C., Maldonado, J., Ikonomou, M., & Gobas, F. (2006). Sorption of Phthalate Esters and PCBs in a Marine Ecosystem. *Environmental Science & Technology*, 40(11), 3481-3488.
- Mayol, M. B., Costa, J. L., Cabria, F. N., & Aparicio, V. C. (2012). Relación entre la variabilidad espacial de la conductividad eléctrica y el contenido de sodio del suelo. *Ciencia del Suelo*, 30(2), 95-105.
- Muñoz, L. (20 de marzo de 2018). *Nuevos requisitos de ftalatos en normativa americana para juguetes*. Recuperado el 2021, de AIJU-Instituto Tecnológico del Producto Infantil y Ocio: <https://www.aiju.es/2018/03/20/nuevos-requisitos-de-ftalatos-en-normativa-americana-para-juguetes/>
- Murillo, R., Prado , B., Durán, J., & Jiménez, B. (2012). Retención de 4-nonilfenol y di(2-etilhexil) ftalato en suelos del Valle de Tula, Hidalgo, México. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 3(4), 113-126.
- Net, S., Dumoulin, D., El-Osmani, R., Rabodonirina, S., & Ouddane, B. (2014). Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, phthalates and pesticides contamination in the Somme River water, France. *International Journal Environment Research*, 8(4), 1159-1170.

- Palacios Ramírez, A., Flores Ramírez, R., Pérez Vázquez, F. J., Rodríguez Aguilar, M., Schillman, A., Riojas Rodríguez, H., . . . Díaz Barriga, F. (2018). Evaluación a la exposición de hidrocarburos aromáticos policíclicos y partículas en suspensión (PM 2,5) por quema de biomasa en una zona indígena del Estado de San Luis Potosí, México. *Salud Ambiental*, 18(1), 29-36.
- Paredes, J. (2013). *Importancia del agua*. Obtenido de Universidad de San Martín de Porres:
<http://www.usmp.edu.pe/publicaciones/boletin/fia/info86/articulos/importanciaAgua.html>
- Partida Ruvalcaba, L., Velazquez Alcaraz, T. J., Acosta Villegas, B., & Angulo Gaxiola, C. E. (2006). Extracto vegetales y su efecto en la conductividad eléctrica en dos suelos salinos y de soluciones. *Terra Latinoamericana*, 24(1), 83-89.
- Peijnenburg, W., & Struijs, J. (2006). Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(2), 204-215.
- Peña, A., & Castillo, A. (2015). Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 18(1), 29-42.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.recqb.2015.05.003>
- Perez Andres, L., Diaz Godinez, R., Luna Suarez, S., & Sanchez, C. (2017). Características y usos de los ftalatos. *Mexican Journal of Biotechnology*, 2(1), 145-154.
- Perez Diaz, J. P., Ortega Escobar, H. M., Can Chulim, A., Sanchez Bernal, E. I., Ramirez Ayala, C., & Uscanga Mortera, E. (2015). Hydrochemical composition and irrigation water quality of Lerma-Chapala river system, México. *International Journal of Research and Reviewa in Applied Sciences*, 22(1).
- Perez Diaz, J. P., Ortega Escobar, H. M., Ramirez Ayala, C., Flores Magdaleno, H., Sanchez Bernal, E. I., Can Chulim, A., & Mancilla Villa, O. R. (2019).

Concentración de nitrato, fosfato, boro y cloruro en el agua del río Lerma. *Ecosistemas y Recursos Agropecuarios*, 6(16), 175-182.

Pérez Lemus, N. (2020). Análisis de compuestos farmacéuticos y productos de cuidado personal (PPCPs) en lodos de depuradora. *Actualidad Analítica*, 71, 26-29.

Perez Rosales, A., Galvis Spinola, A., Bugarin Montoya, R., Hernandez Mendoza, T. M., Vazquez Peña, M. A., & Rodriguez Gonzalez, A. (2017). Cation exchange capacity: description of the silver thiourea method (AgTU). *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 8(1), 171-177.

Pérez, A., Niell, S., Colazzo, M., Besil, N., Cesio, V., & Heinzen, H. (2012). EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA OCURRENCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES DE MONTEVIDEO, URUGUAY Preliminary evaluation of emerging contaminants presence in sewage waters in Montevideo, Uruguay. doi:10.13140/2.1.4144.6404

Ramos, J. J., Esteban, M., & Castaño, A. (2015). Exposición a ftalatos en niños y adultos. *Salud Ambiental*, 15, 65-85.

Reinoso, J. C., Serrano, C. Y., & Orellana, D. F. (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. *Revista de la Facultad de Ciencias Medicas. Universidad de Cuenca*, 35(2), 55-59.

Robledo , V., Velázquez, M., Montañez, J., Pimentel , J., Vallejo, A., López, M., & Venegas, J. (2017). HIDROQUÍMICA Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANO INDUSTRIALES DE MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO. *Revistas Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(2), 221-235. doi:10.20937/RICA.2017.33.02.04

Rocha, B. A., Peralta, M. d., & Zavala, F. J. (2015). Revisión global de los contaminantes emergentes PBDE y el caso particular en México. *Revistan Internacional Contaminación Ambiental*, 31(3), 311-320.

- Rodríguez Aguilar , B., Martínez Rivera, L., Peregrina Lucano, A., Ortiz Arrona, C., & Cárdenas Hernández , O. (2019). Análisis de residuos de plaguicidas en el agua superficial de la cuenca del río Ayuquila-Armería, México. *Terra Latinoamericana*, 37, 151-161. doi:<https://doi.org/10.28940/terra.v37i2.462>
- Rodriguez Arreola, A. (septiembre de 2015). Exposición a ftalatos en mujeres gestantes de comunidades de la ribera del Lago de Chapala. Zapopan, Jalisco.
- Sedeño Diaz, J. E., & Lopez Lopez, E. (2007). Water quality in the río Lerma, México: an overview of the last quarter of the twentieth century. *Water Resour Manage*, 21, 1797-1812.
- Selvaraj , K., Sundaramoorthy, G., Ravichandran, P., Girijan, G., Sampath, S., & Ramaswamy, B. (2014). Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(1), 83-96.
- SEMARNAT. (2000). *Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 Que Establece las Especificaciones de Fertilidad, Salinidad y Clasificación de Suelos, Estudio, Muestreo y Análisis*. Obtenido de Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/DO2280n.pdf>
- SEMARNAT. (2018). *Informe de la situación del medio ambiente en México 2018*. México: SEMARNAT. Obtenido de Compendio de Estadísticas Ambientales, Indicadores Clave, de Desempeño Ambiental y Crecimiento Verde: https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/pdf/Informe2018GMX_web.pdf
- Sha, Y., Xia, X., Yang, Z., & Huang, G. (2007). Distribution of PAEs in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 124(1-3), 277-287.

- Sierra Cortés, J., Gutiérrez Tolentino, R., Vega y León, S., Ortíz Salinas, R., Pérez González, J., & Escobar Medina, A. (2019). Plaguicidas organoclorados en agua de la laguna Negra de Puerto Marqués, Acapulco, Guerrero, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(2), 397-406. doi:10.20937/RICA.2019.35.02.11
- Silva, J. T., Ochoa, S., Cruz, G., Nava, J., & Villalpando, F. (2016). Manantiales de la Cuenca del río Duero Michoacán: Operación, Calidad y Cantidad. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32(1), 55-68.
- Silva, J., Moncayo, R., Ochoa, S., Cruz, G., Estrada, F., Escalera, C., . . . Nava, J. (2013). Calidad química del agua subterránea y superficial en la cuenca del río Duero, Michoacán. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 4(5), 127-146.
- Spoelstra, J., Schiff, S., & Brown, S. (2013). Artificial Sweeteners in a Large Canadian River Reflect Human Consumption in the Watershed. *PLoS ONE*, 8(12). doi:doi:10.1371/journal.pone.0082706
- Trinidad Santos, A., & Velasco Velasco, J. (2016). Importancia de la materia orgánica en el suelo. *Agroproductividad*, 9(8), 52-58.
- Vázquez, M., Gutiérrez, R., Pérez, J., Escobar, A., Rivera, J., & Vega, S. (2017). Presencia de ftalatos en agua embotellada comercializada en la Ciudad de México y su migración durante el almacenamiento a diferentes temperaturas. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 8(5), 91-103.
- Velázquez Machuca, M. A., Pimentel Equihua, J. L., & Ortega Escobar, M. (2010). Variaciones longitudinales y temporales en la hidroquímica del río Duero. *Agrociencia*, 44, 599-609.
- Velázquez, M. A., Pimentel, J. L., & Ortega, M. (2011). Estudio de la distribución de boro en fuentes de agua de la cuenca del río Duero, México, utilizando análisis estadístico multivariado. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27(1), 19-30.

- Venegas Gonzalez, J., Jean Cajuste, L., Trinidad Santos, A., & Gavi Reyes, F. (1999). Correlación y calibración de soluciones extractantes del fósforo aprovechable en Andisoles de la Sierra Tarasca. *Terra Latinoamericana*, 17(4), 287-291.
- Vikelsøe, J., Thomsen, M., & Carlsen, L. (2002). Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Science of the Total Environment*, 296, 105-116.
- Wang, J., Chen, G., Christie, P., Zhang, M., Luo, Y., & Teng, Y. (2015). Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses. *Science of the Total Environment*, 523, 129-137.
- Weschler, C., & Nazaroff, W. (2008). Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment*, 42, 9018-9040. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.052
- WHO. (2017). *Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum*. Obtenido de World Health Organization: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>
- Xu, G., Li, F., & Wang, Q. (2008). Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China. *Science of the Total Environment*, 393, 333-340.
- Zamora, A., & Riveros, E. (2016). Estudio de la región Michoacan de Zamora como polo de competitividad internacional agrícola. *Clío América*, 10(20), 139-159.
- Zhang, Y., Liang, Q., Gao, R., Hou, H., Tan, W., He, X., . . . Wang, X. (2015). Contamination of Phthalate Esters (PAEs) in typical wastewater-irrigated agricultural soils in Hebei, North China. *PLoS ONE*, 10(9).
- Zorníková, G., Jarošová, A., & Hřivna, L. (2011). Distribution of phthalic acid esters in agricultural plants and soil. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 59, 233-238.

11. ANEXOS

Cromatogramas de las muestras de agua

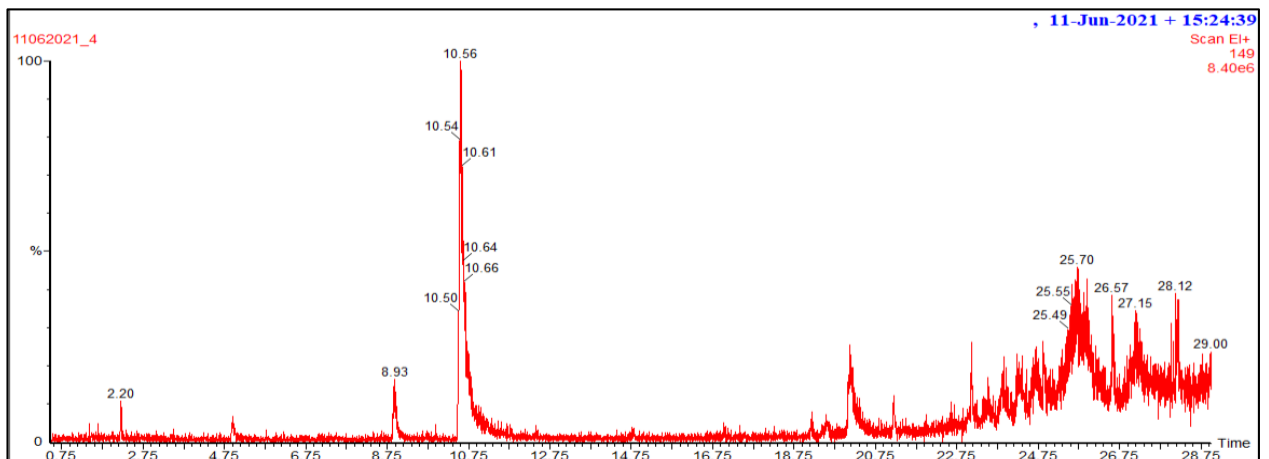
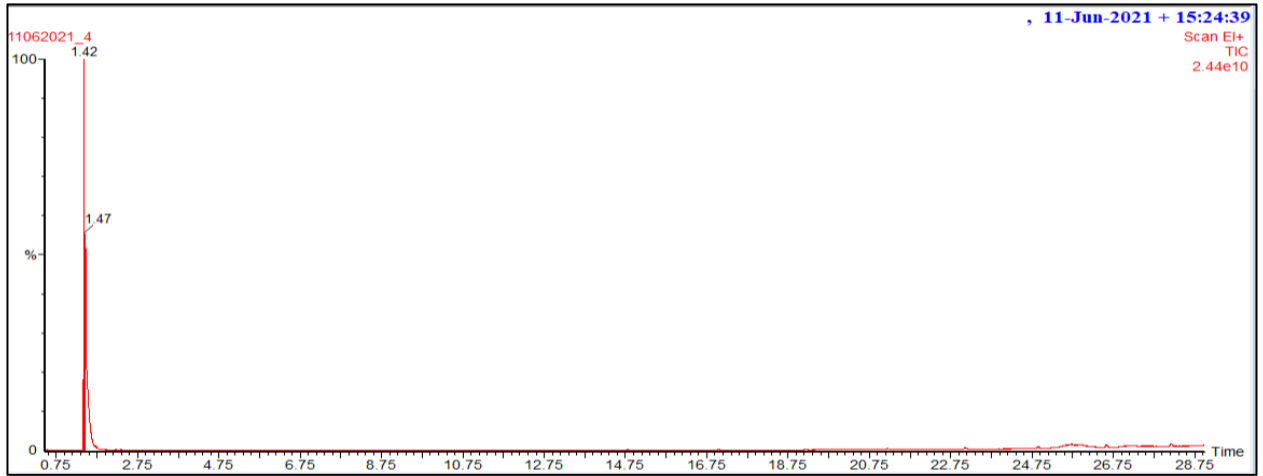
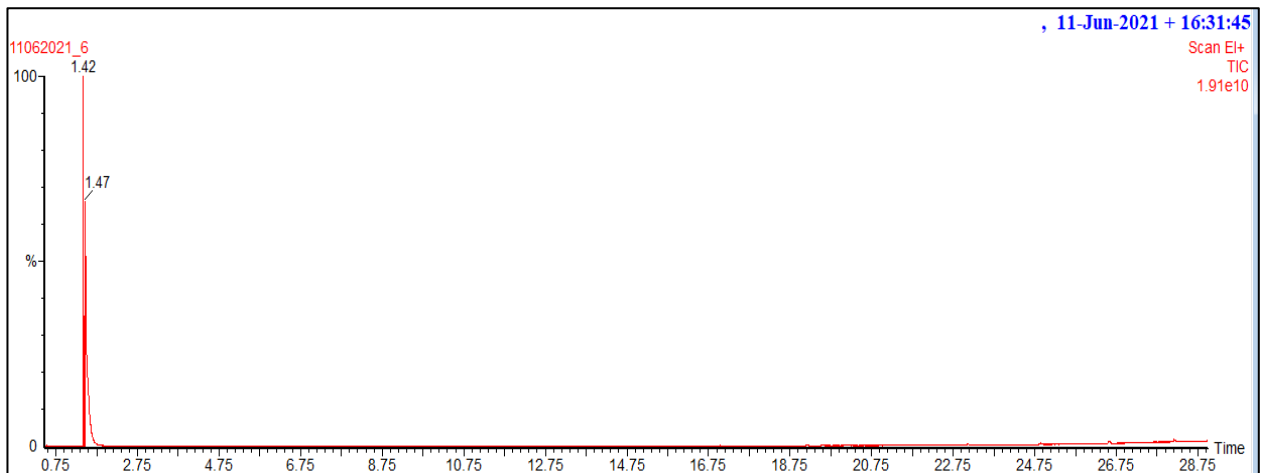


Figura 1B.- Muestra 1F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.



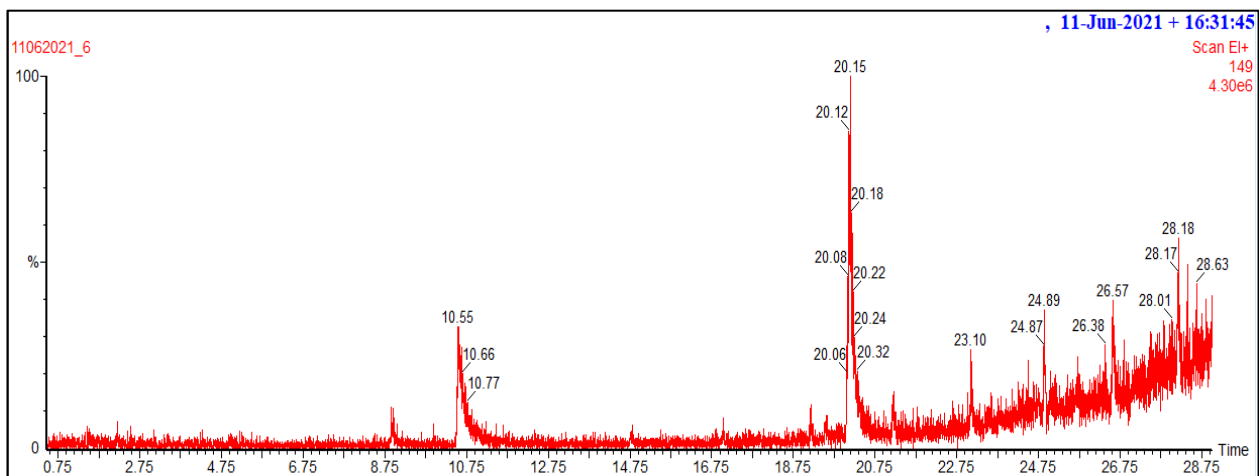


Figura 2B.- Muestra 3F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

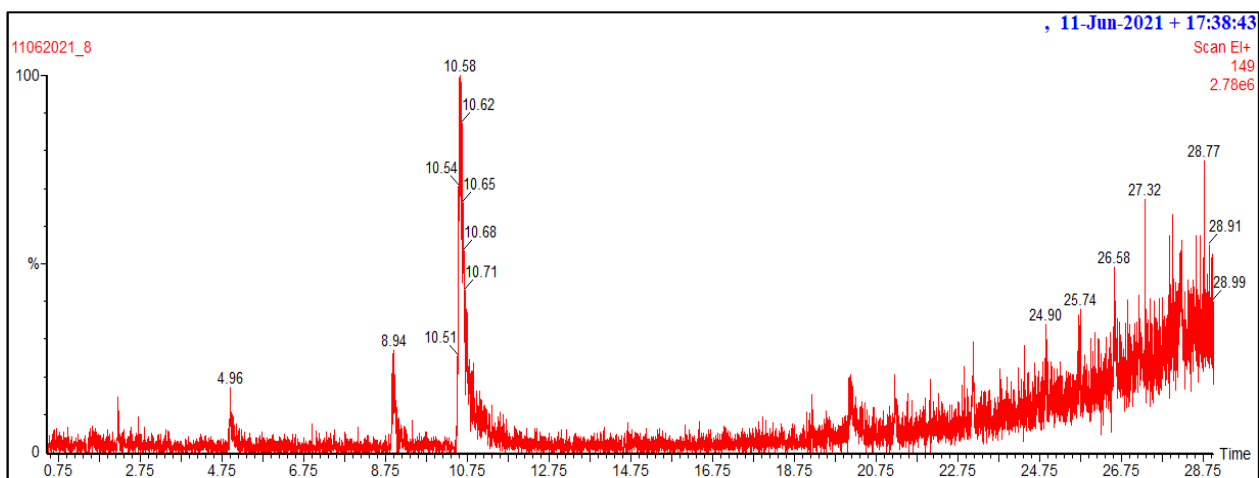
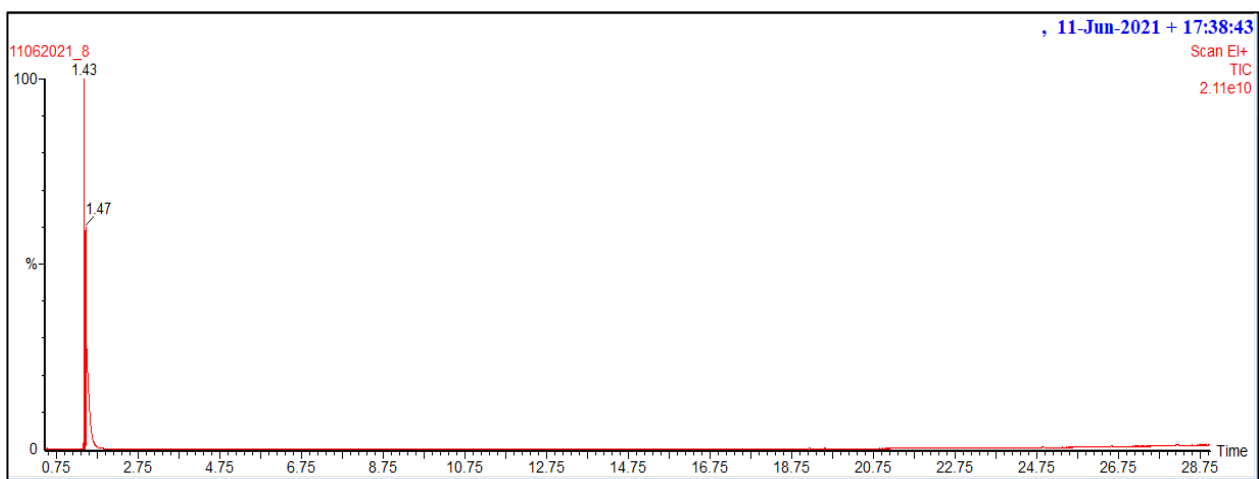


Figura 3B.- Muestra 4F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

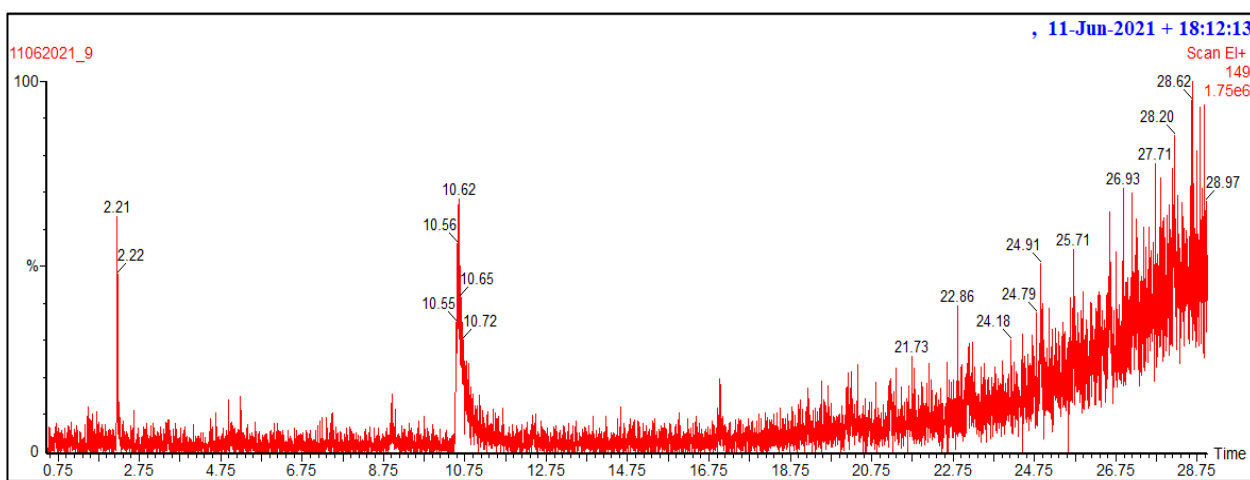
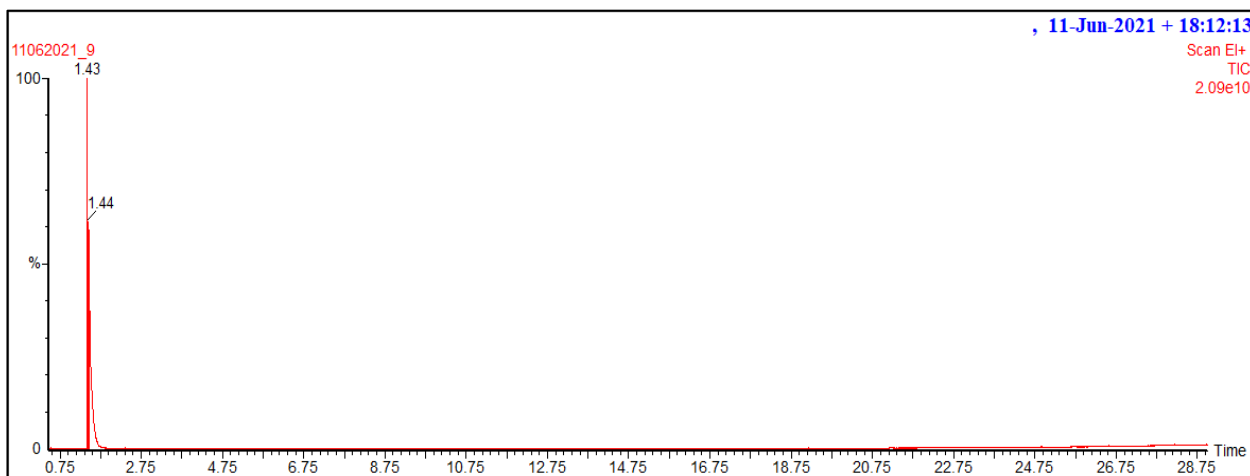
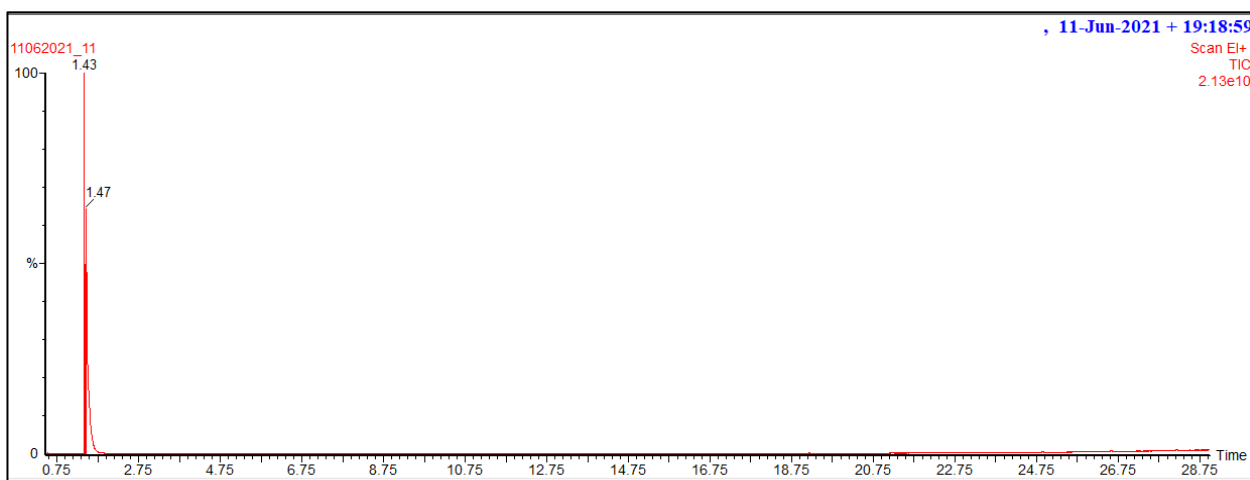


Figura 4B.- Muestra 5F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.



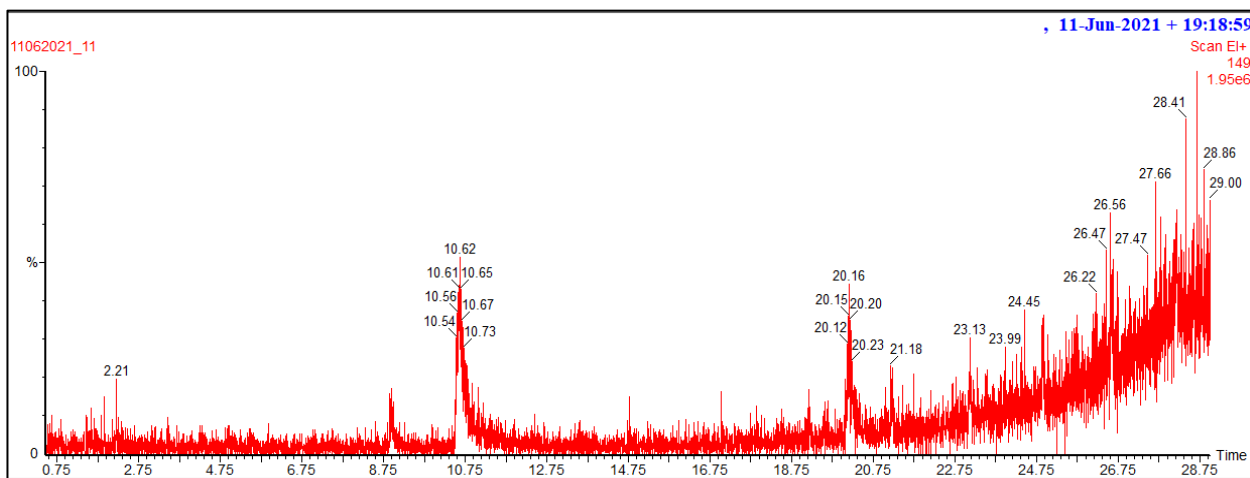


Figura 5B.- Muestra 6F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

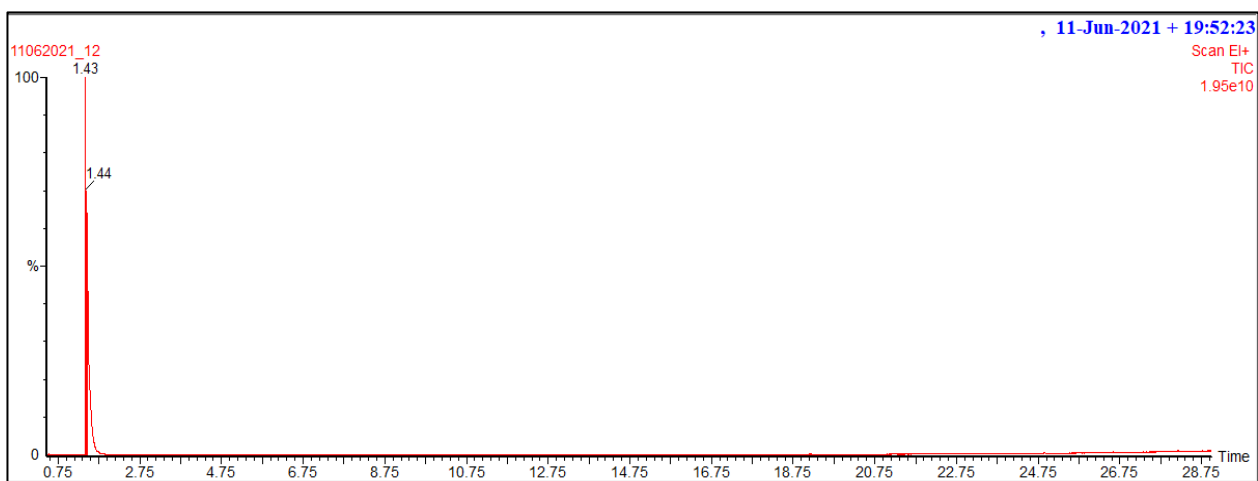


Figura 6B.- Muestra 7F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

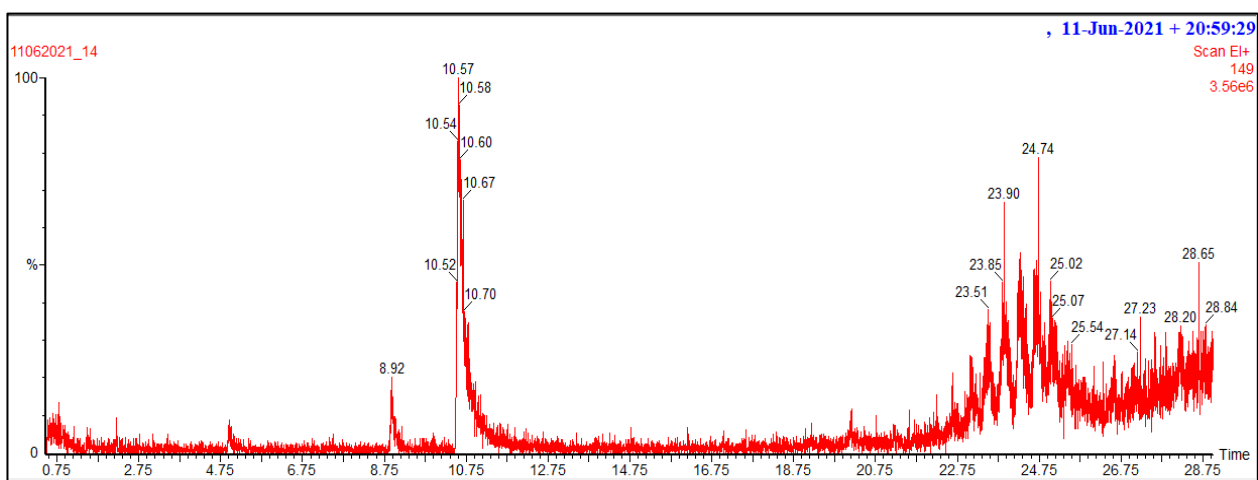
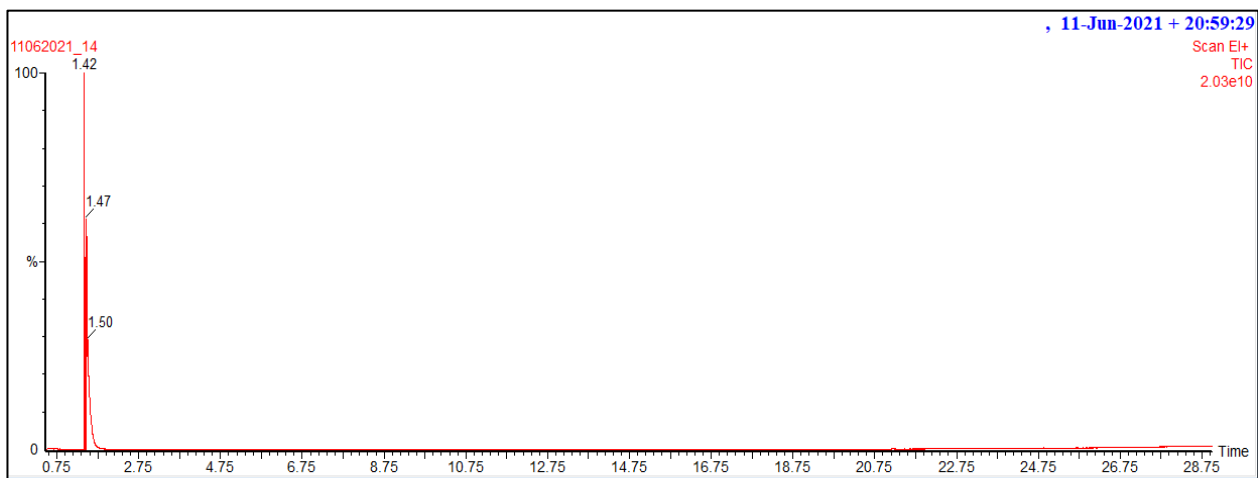
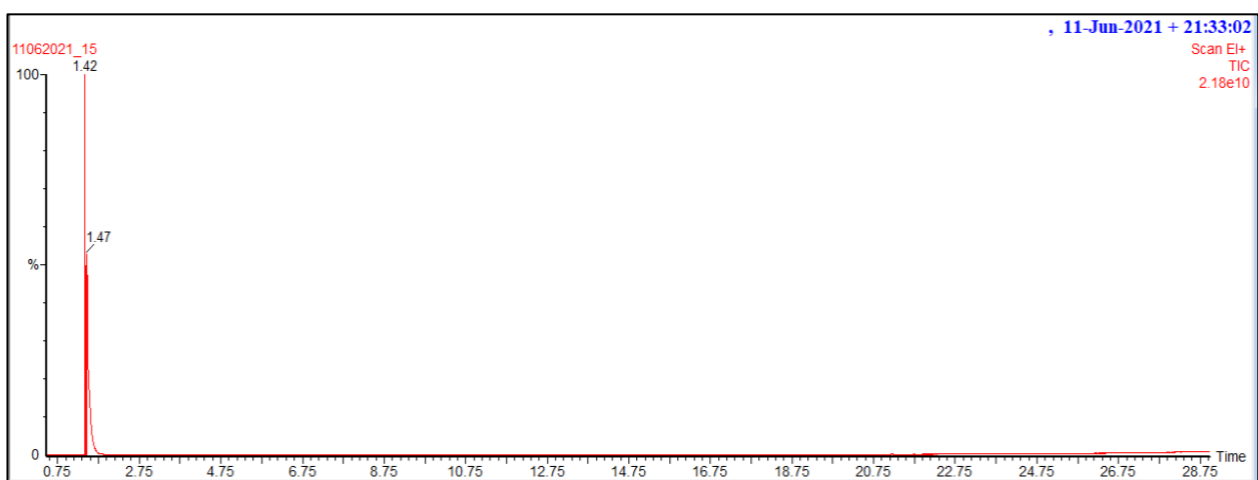


Figura 7B.- Muestra 8F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.



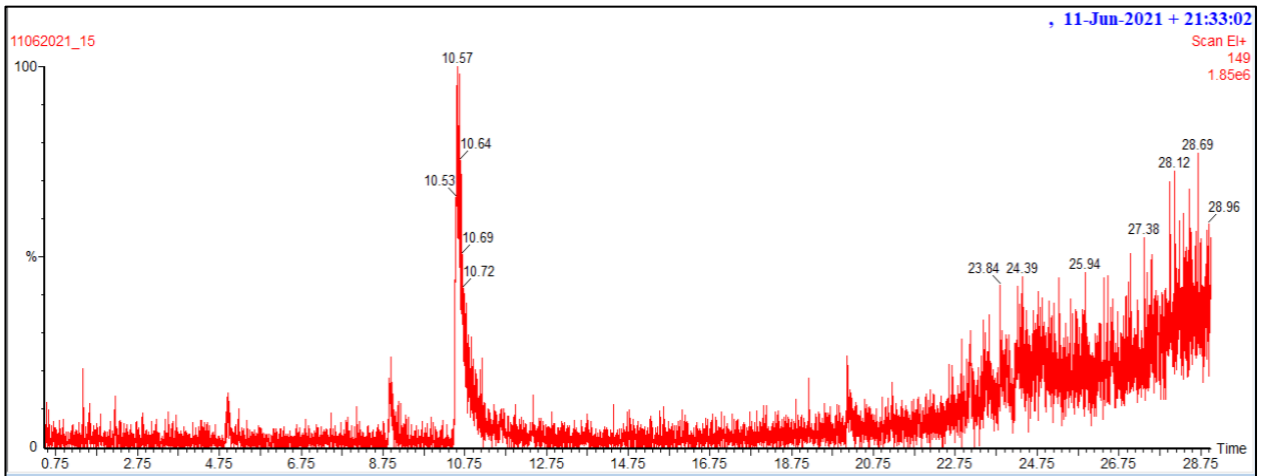


Figura 8B.- Muestra 9F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

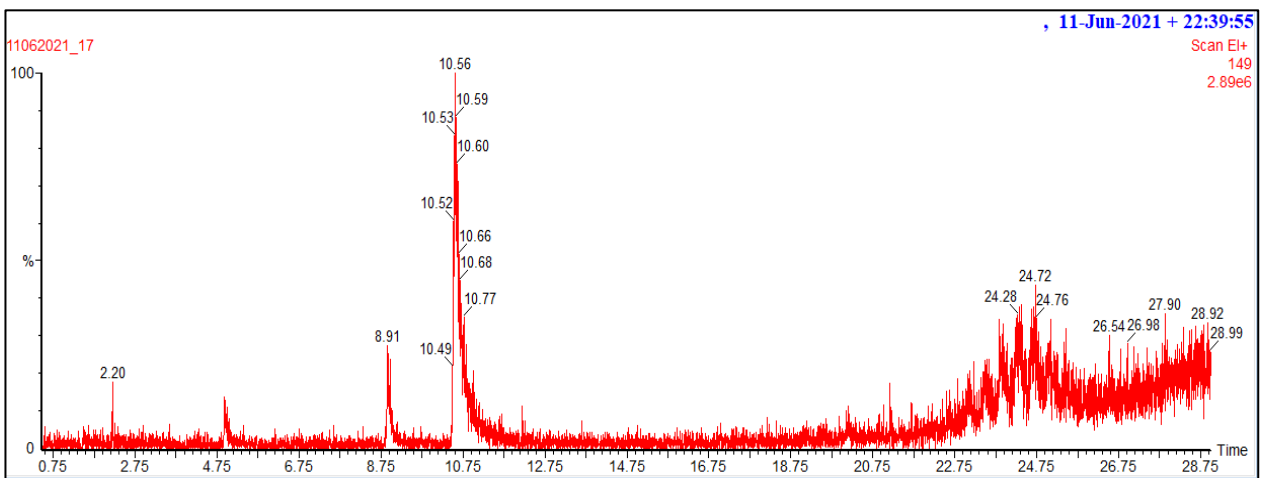
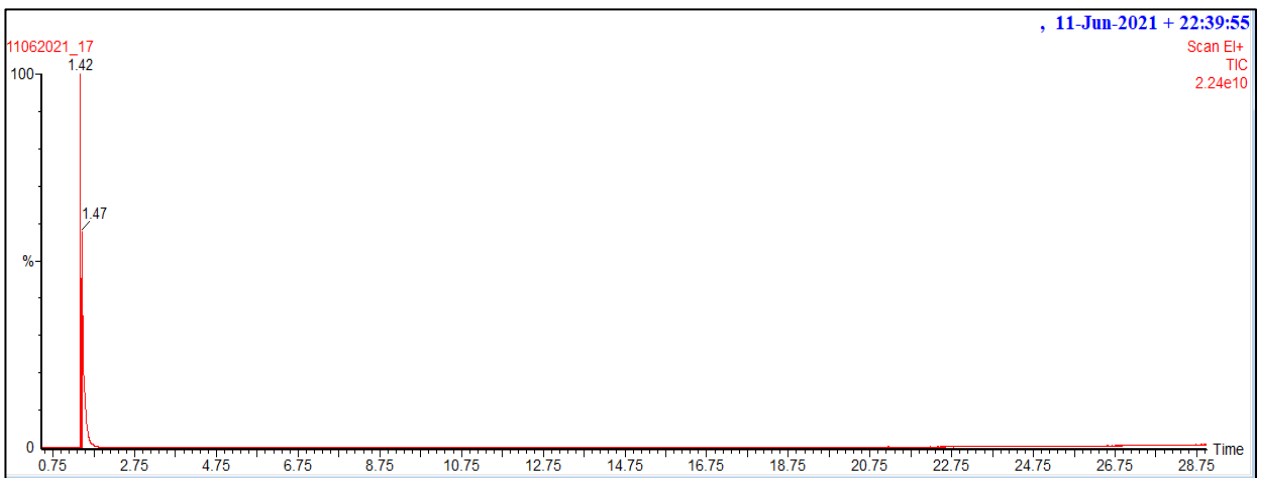


Figura 9B.- Muestra 10F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

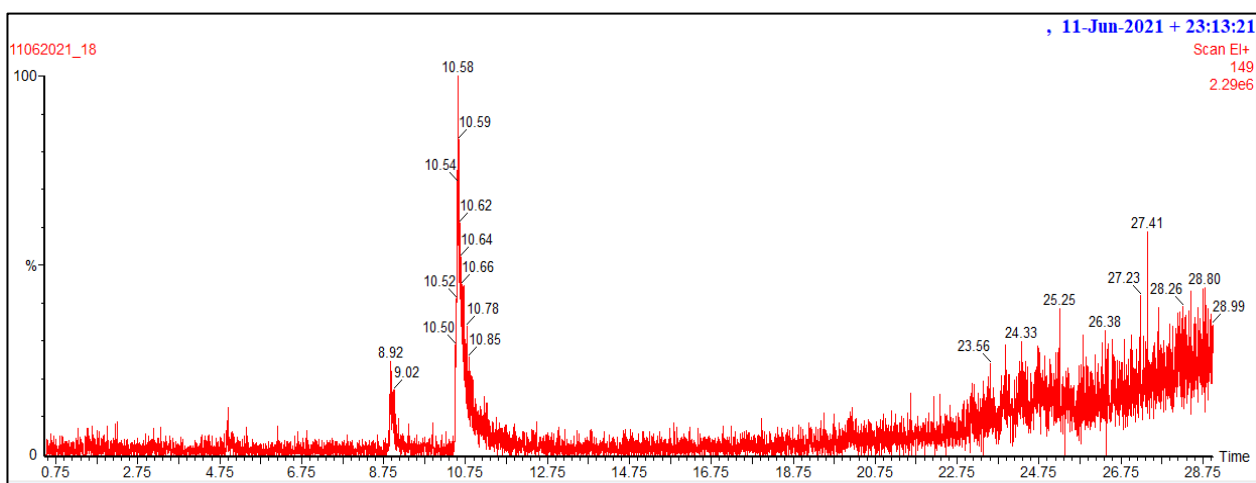
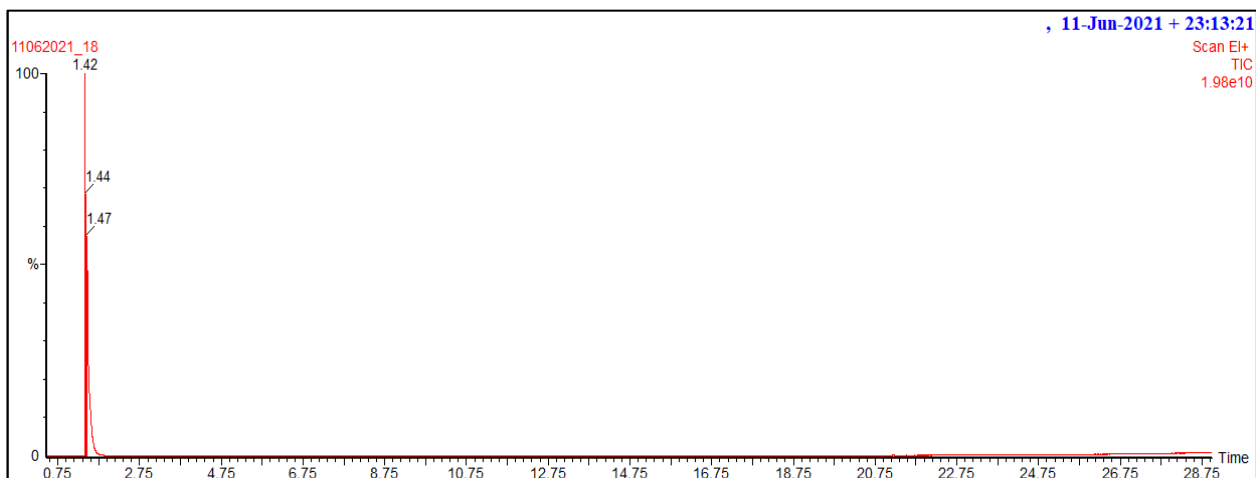
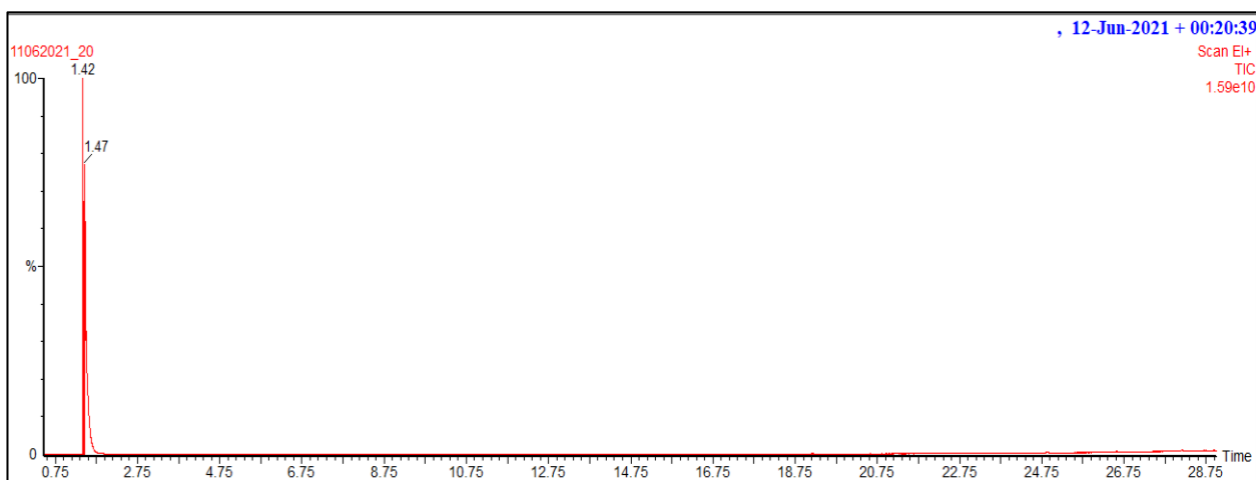


Figura 10B.- Muestra 11F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.



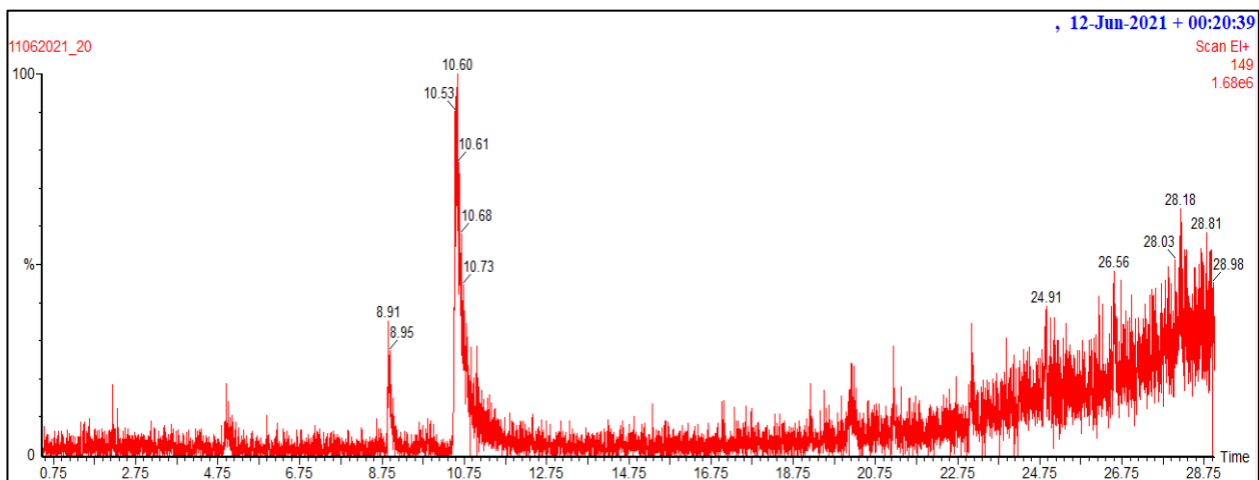


Figura 11B.- Muestra 12F: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

Cromatogramas de muestras de suelo

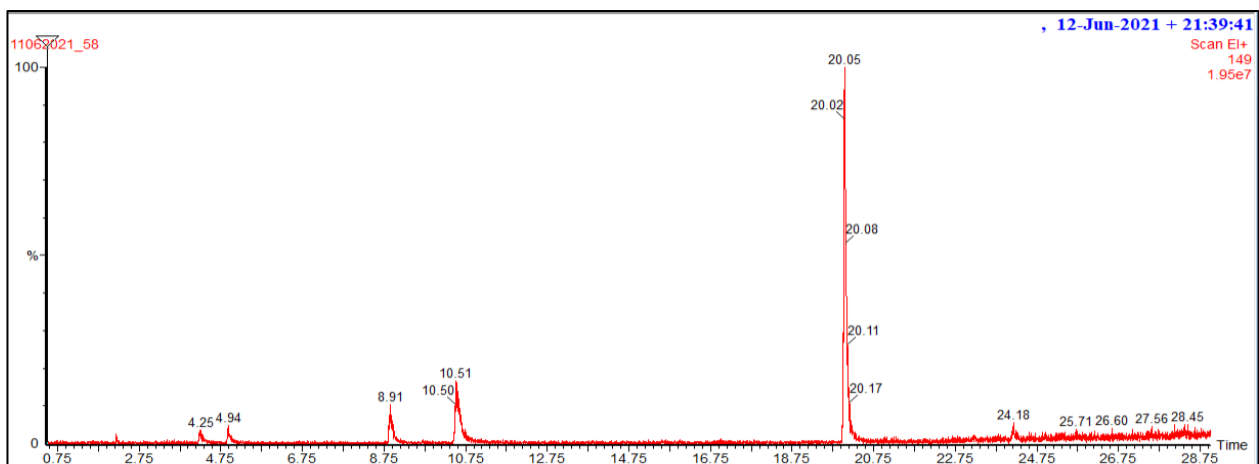
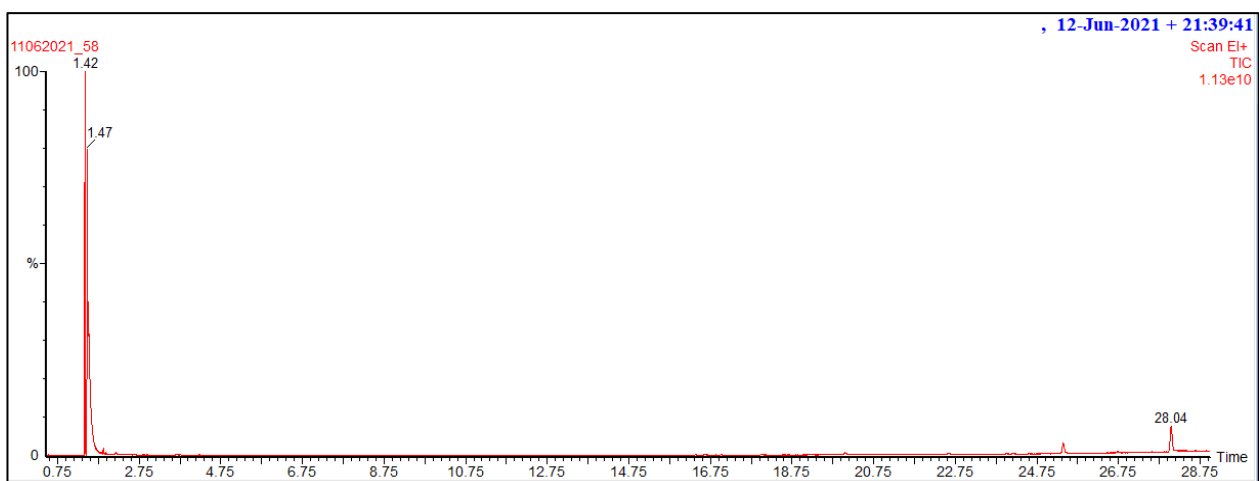


Figura 12B.- Muestra 1F5: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

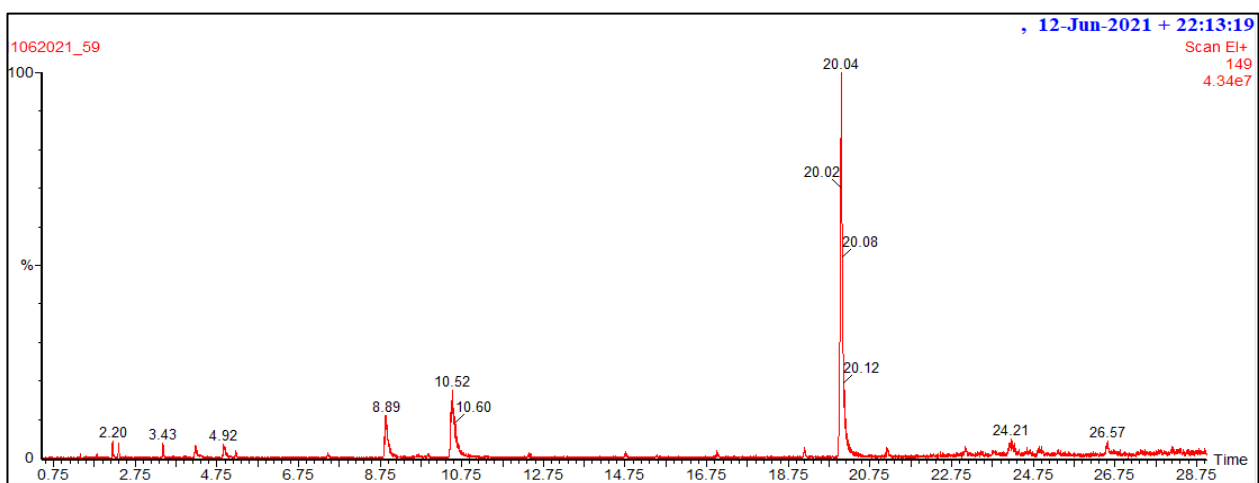
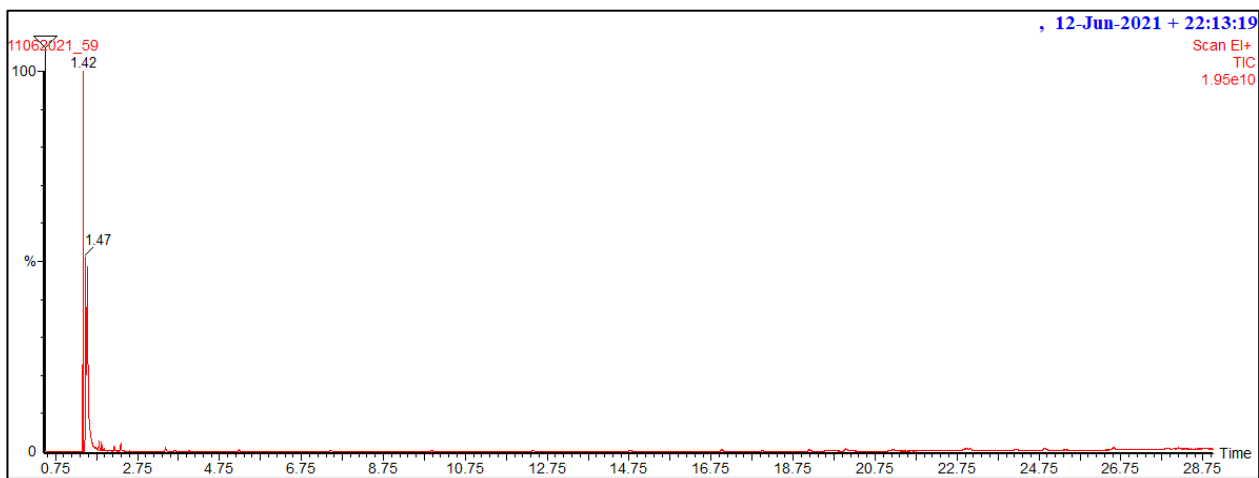
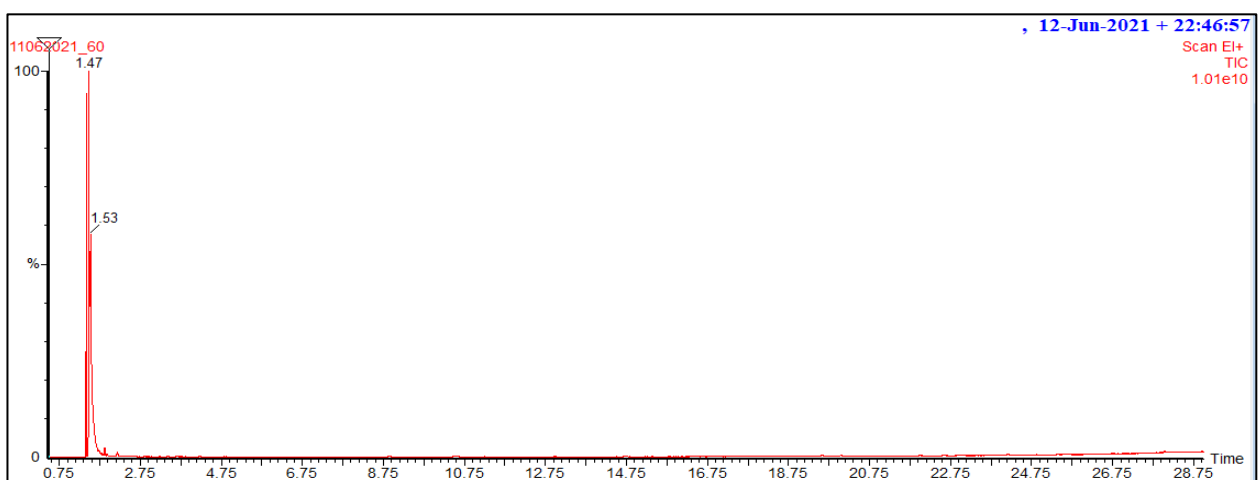


Figura 13B.- Muestra 2FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.



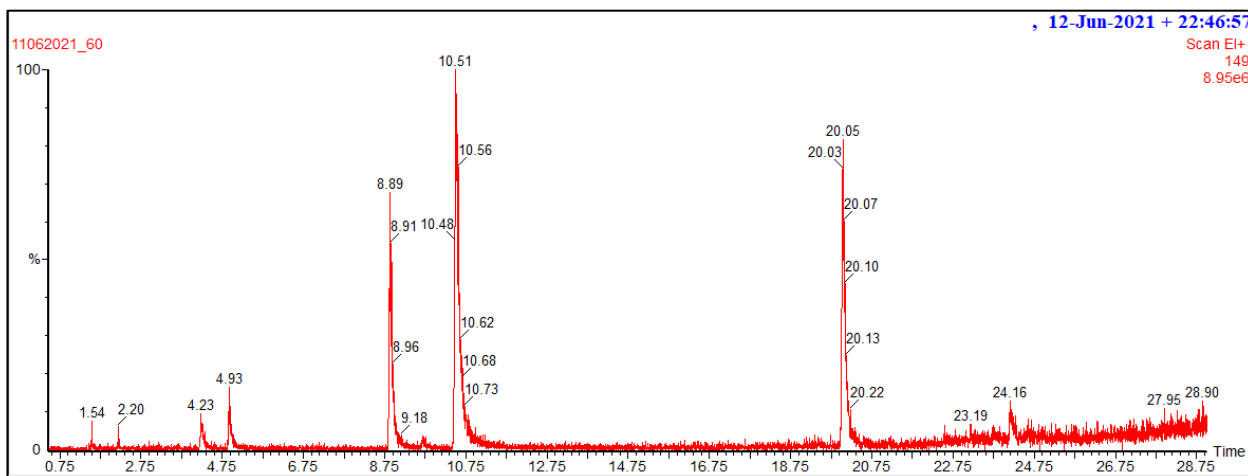


Figura 14B.- Muestra 3FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

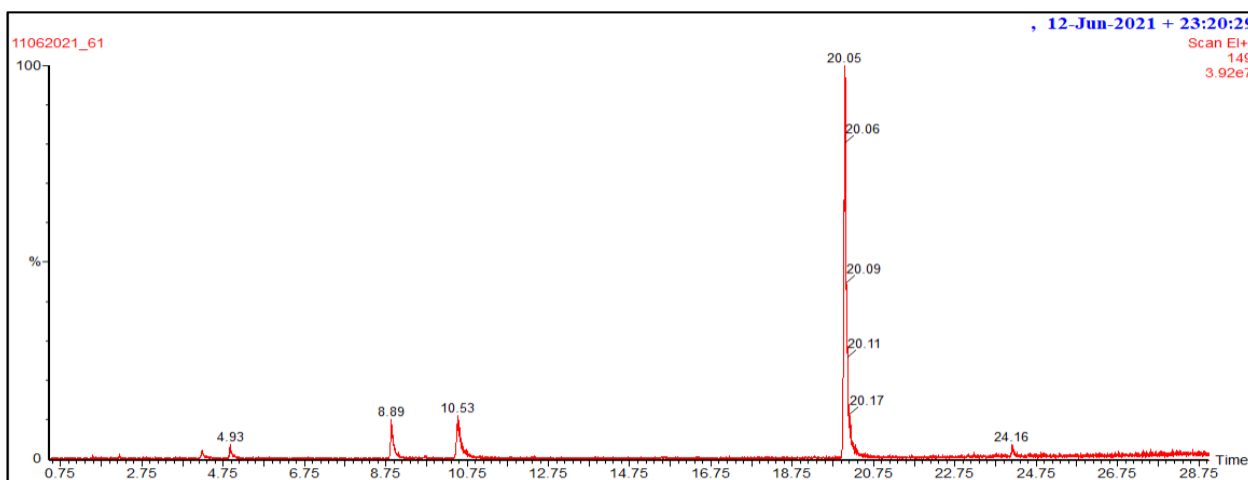
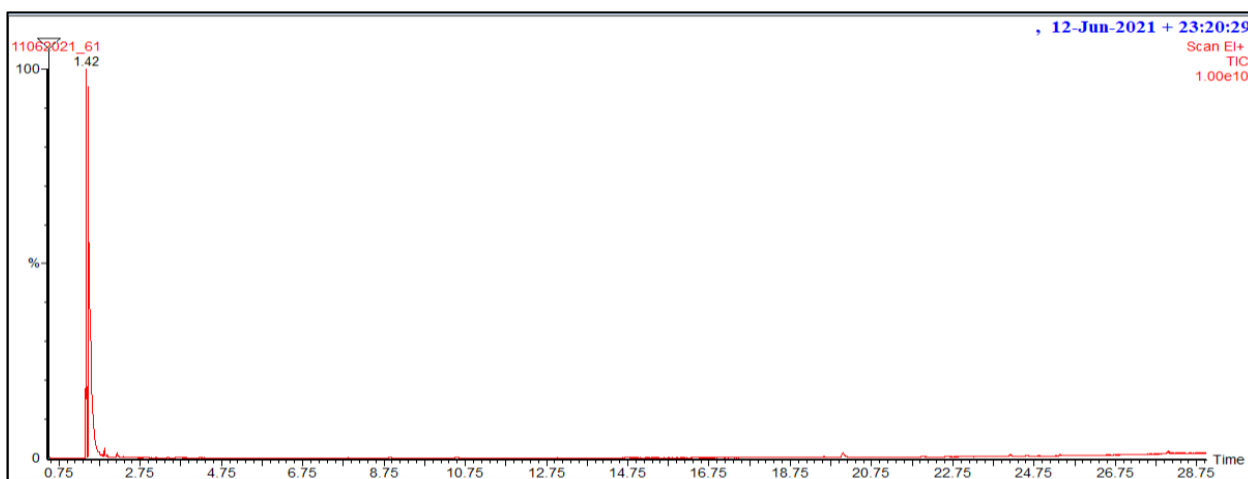


Figura 15B.- Muestra 4FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

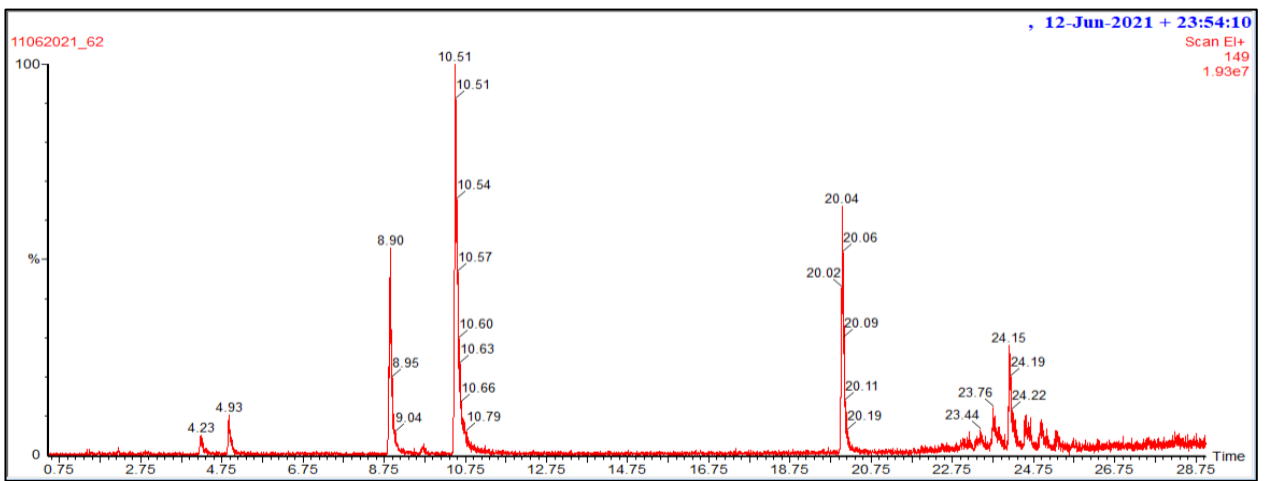
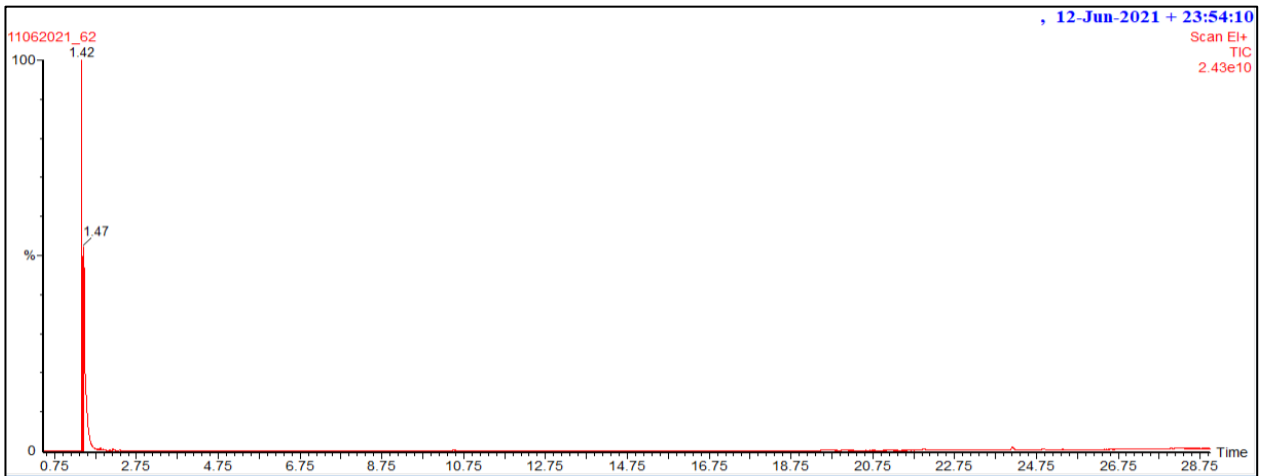
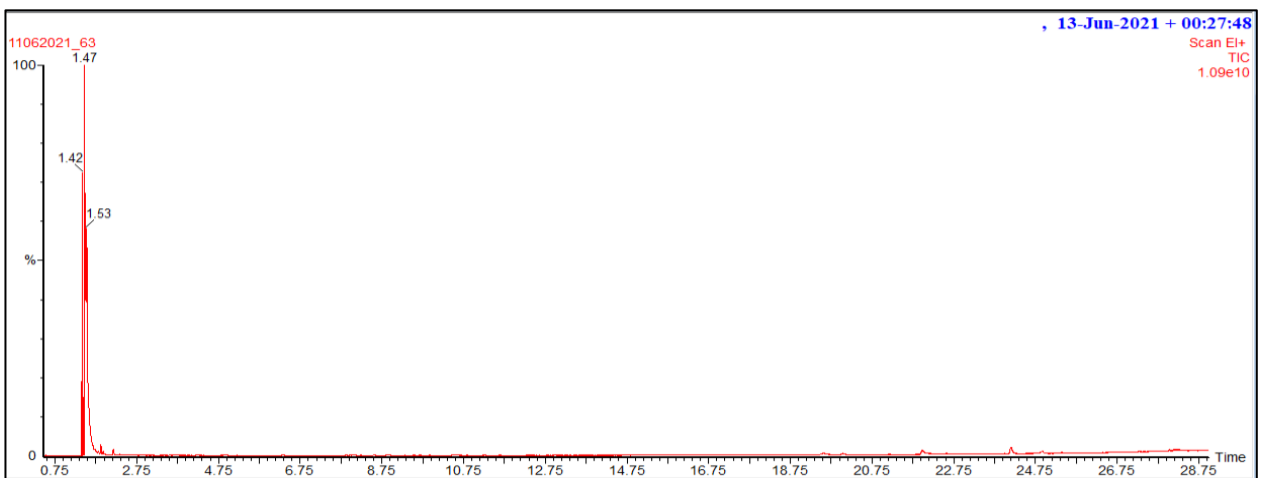


Figura 16B.- Muestra 5FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.



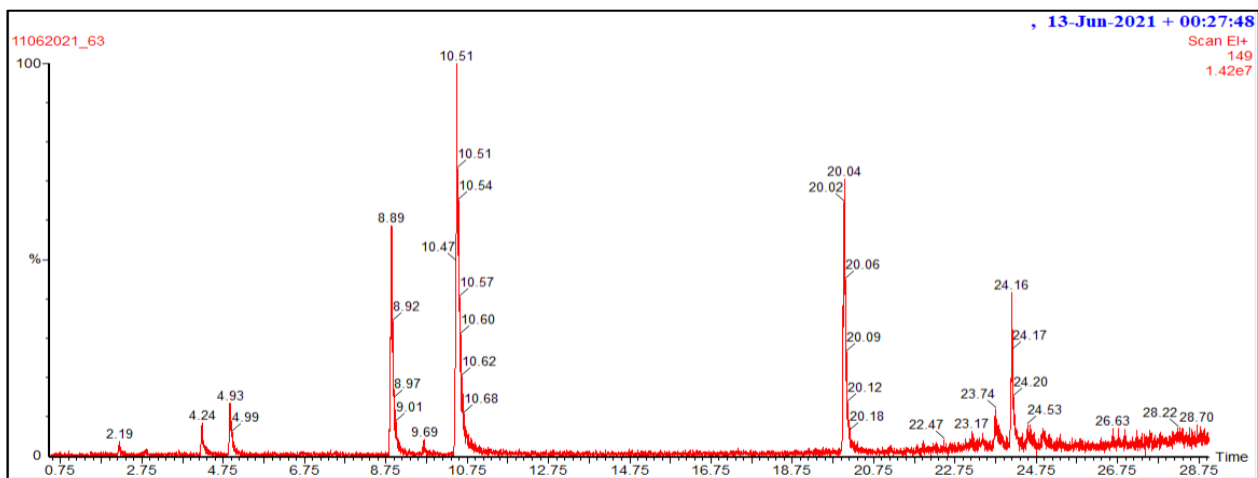


Figura 17B.- Muestra 6FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

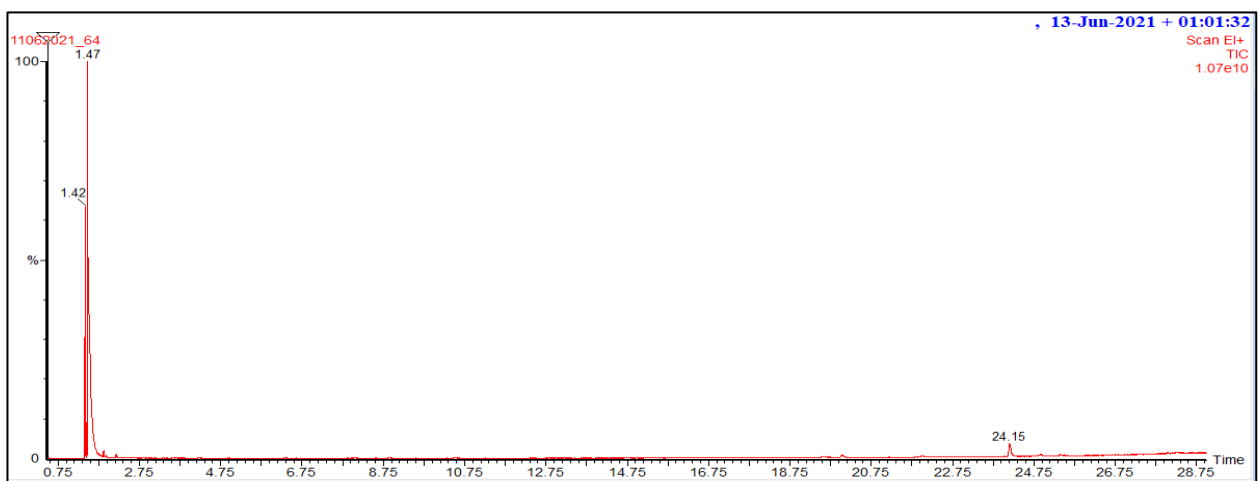
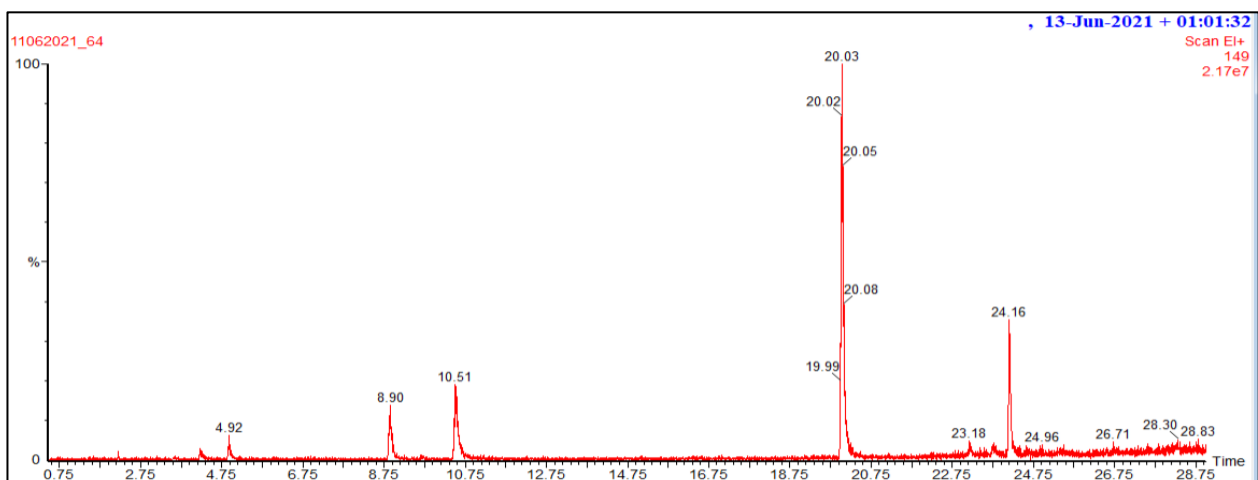


Figura 18B.- Muestra 7FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.



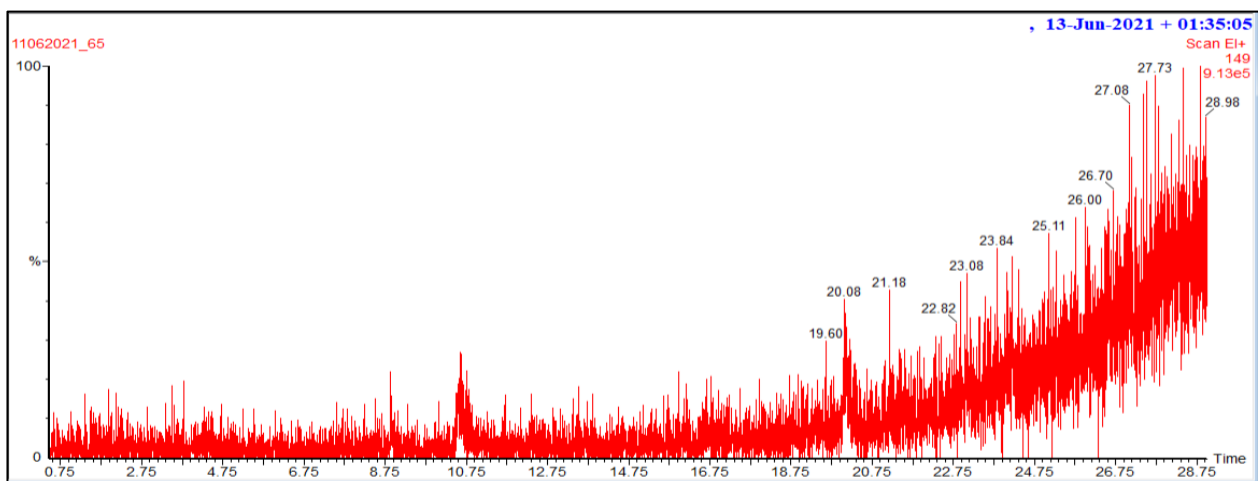
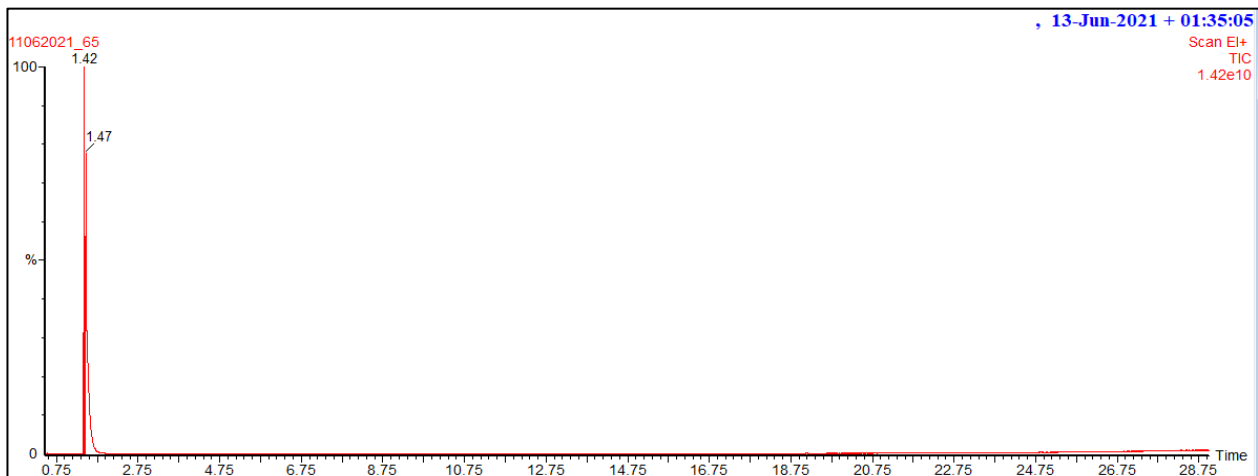
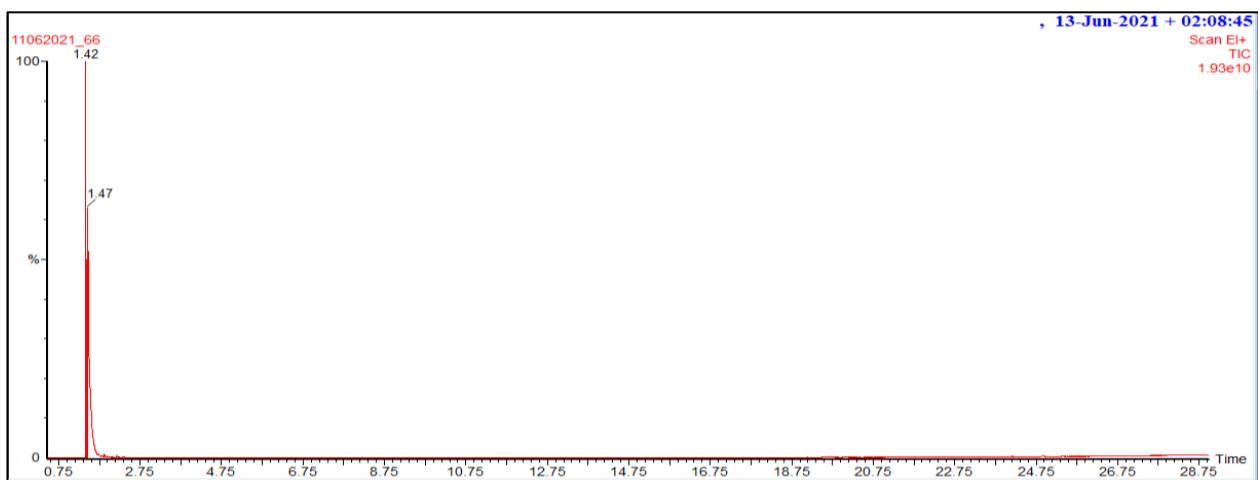


Figura 19B.- Muestra 8FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.



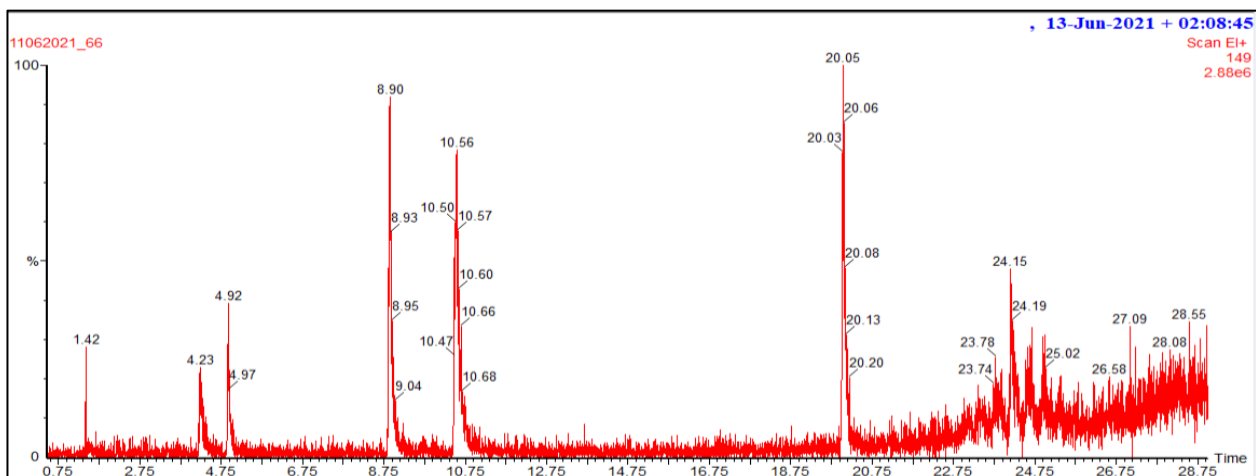


Figura 20B.- Muestra 9FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

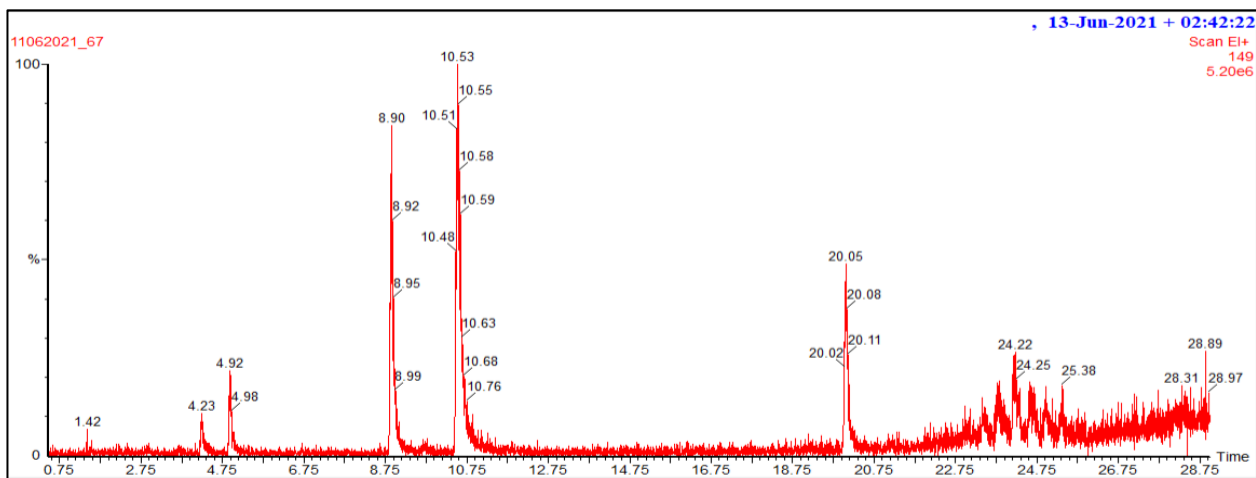
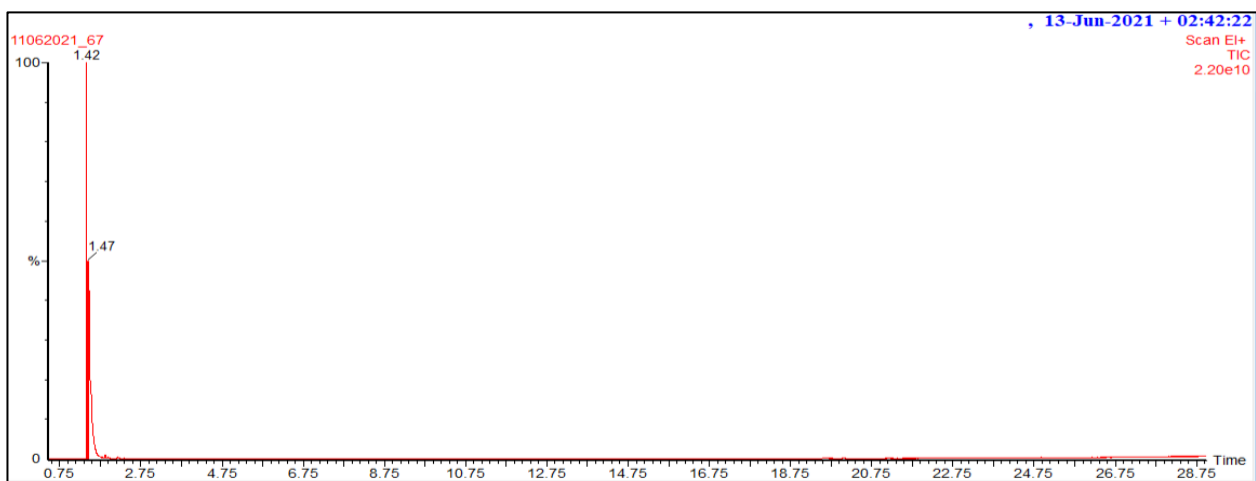


Figura 21B.- Muestra 10FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.

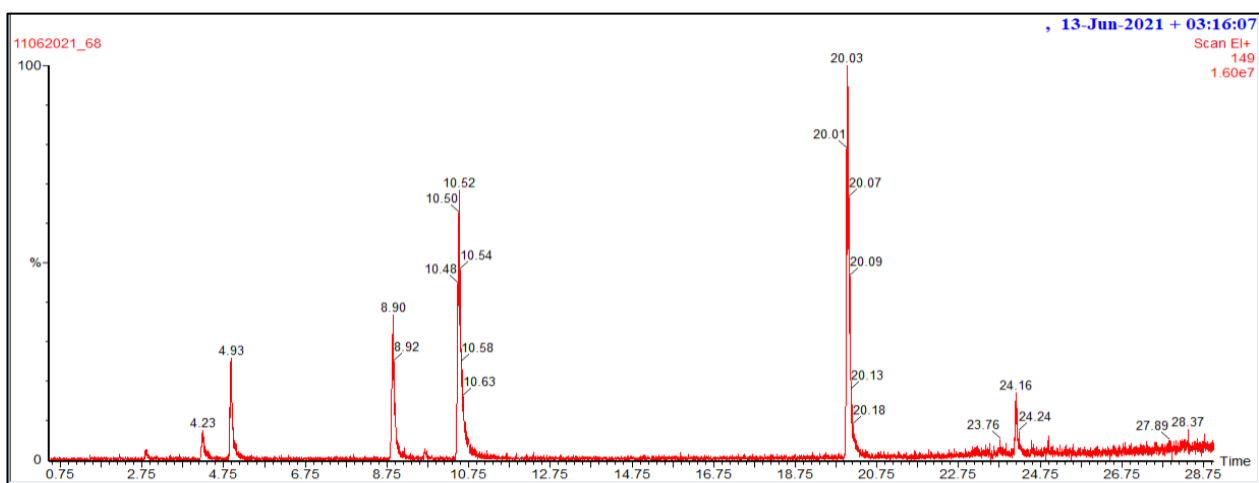
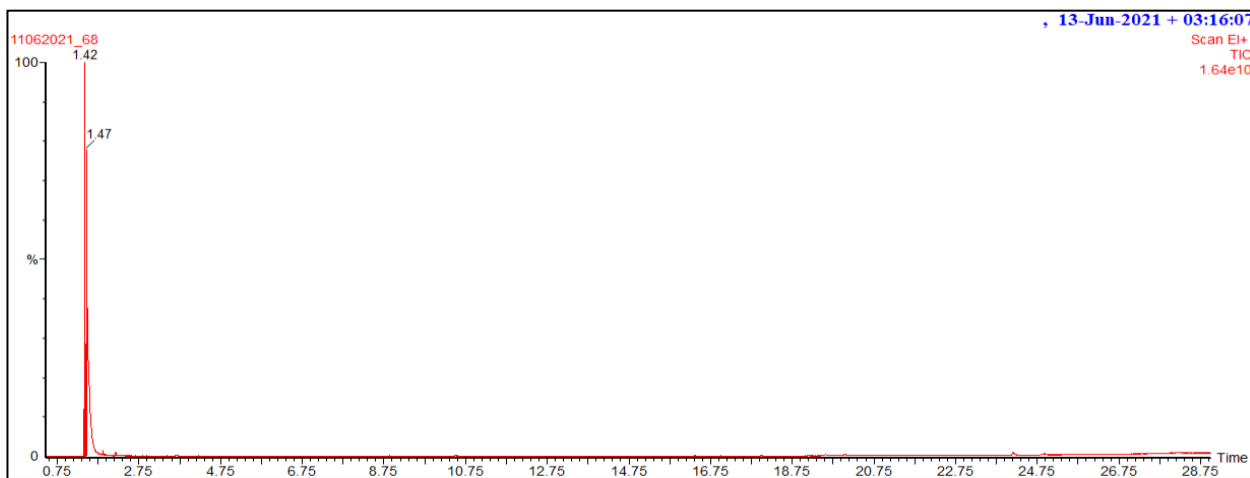


Figura 22B.- Muestra 11FS: Cromatograma y espectro de masas del ion 149.