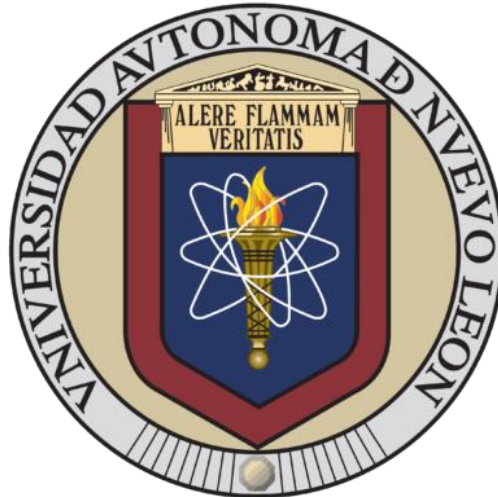


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**PRESENCIA Y CUANTIFICACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EN EL RÍO
SANTA CATARINA EN LA ZONA METROPOLITANA DE MONTERREY: ESTUDIO
DEL TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA DE CONEXIÓN
HIDRÁULICA DE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS**

**POR
GABRIELA CORREA DE LEÓN**

Como requisito para obtener el grado de

**MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

OCTUBRE, 2024



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil - Universidad Autónoma de Nuevo León

Por este medio le informo a usted que he finalizado la revisión de tesis, con título **“PRESENCIA Y CUANTIFICACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EN EL RÍO SANTA CATARINA EN LA ZONA METROPOLITA DE MONTERREY: ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA DE CONEXIÓN HIDRÁULICA DE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS”**, que presenta la ingeniera Gabriela Correa de León, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental. De esta manera me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad científica del documento, dictamino que el mismo es **APROBADO**.

Sin más por el momento, envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE
“Alere Flammam Veritatis”
Cd Universitaria a 09 de octubre de 2024.

Dr. Arquímedes Cruz López
Director de Tesis



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

2024/09/20

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"PRESENCIA Y CUANTIFICACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EN EL RÍO SANTA CATARINA EN LA ZONA METROPOLITA DE MONTERREY: ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA DE CONEXIÓN HIDRÁULICA DE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS"**, que presenta la **ING. GABRIELA CORREA DE LEÓN**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRA EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

DR. HÉCTOR DE LEÓN GÓMEZ

Evaluador



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria Apdo. Postal 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
Tels. (81) 14424400 ext. 4448, 8329 4000 ext. 7216, 7234
www.ingenieriacivil.uanl.mx



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas



Centro de
Investigaciones Químicas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Centro de Investigaciones Químicas

Laboratorio de Química Analítica Ambiental

Cuernavaca, Morelos, 20 de septiembre de 2024
DPI/290/2024

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

PRESENTE

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **“PRESENCIA Y CUANTIFICACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EN EL RÍO SANTA CATARINA EN LA ZONA METROPOLITANA DE MONTERREY: ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA DE CONEXIÓN HIDRÁULICA DE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS”**, que presenta la **ING. GABRIELA CORREA DE LEÓN**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRA EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente

Por una humanidad culta

DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR

Evaluador

C.i.p. – Archivo.



Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209, Edificio 49
Tel. (777) 329 7997 Ext. 6047 / mario.murillo@uaem.mx

UAEM
RECTORÍA
2023-2029



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Comprobante de corrección de escritos

ESTUDIANTE PROFESOR

NOMBRE: GABRIELA CORREA DE LEÓN

TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO TESIS PI OTRO

TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR:

PRESENCIA Y CUANTIFICACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EN EL RIO SANTA CATARINA EN LA ZONA METROPOLITANA DE MONTERREY: ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA DE CONEXIÓN HIDRÁULICA DE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS.

RECOMENDACIONES ADICIONALES:

REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN EN LA TESIS ESCRITA.

*Este documento certifica la corrección DEFINITIVA del trabajo arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Nombre y firma de quien corrigió:

Ramón Longoria

Arq. Ramón Longoria Ramírez
Asesor Profesional de Apoyo

Gerardo Fajardo

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Ciudad Universitaria, 27 de Septiembre de 2024



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P.P. 66455
Tels. (81) 14424400 ext. 4448 | 83294000 ext. 7216, 7234
correo electrónico: spl.fic@uanl.mx

Clave: FOR-SPI-14; Revisión: 02; Página 1 de 1

**PRESENCIA Y CUANTIFICACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EN EL RÍO
SANTA CATARINA EN LA ZONA METROPOLITANA DE MONTERREY: ESTUDIO
DEL TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA DE CONEXIÓN
HIDRÁULICA DE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS**

Aprobación de la tesis

DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ

DR. HÉCTOR DE LEÓN GÓMEZ

DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

RESUMEN

La ciudad de Monterrey y su área Metropolitana enfrentan desafíos significativos en materia ambiental, uno de los más importantes relacionado con la contaminación del agua, donde la presa “El Cuchillo” juega un papel prominente para enfrentar la escasez y asegurar la demanda de agua. En el caso del agua superficial, ésta es conformada por distintos ríos y arroyos, sin embargo, recibe principalmente aportaciones del Río Santa Catarina. No obstante, estudios recientes indican que el agua alimentada por dicha presa está contaminada con productos y/o sustancias químicas dispersos a lo largo de su cauce. Aunado a esto, el crecimiento urbano en las proximidades del río Santa Catarina contribuye al aumento de la contaminación causada por actividades industriales, descargas de aguas residuales no controladas y fugas en los sistemas de alcantarillado. Esto, a su vez, intensifica la presencia de Contaminantes Orgánicos Emergentes (COEs) en las fuentes de agua. Dentro de la clasificación de COE, el grupo de Disruptores Endocrinos (DE) es el más frecuente en la zona de estudio y tiene origen antropogénico, porque se usan como surfactantes en matrices de polímeros, lo que les permite liberarse fácilmente al ambiente y migran o infiltran en los sistemas acuáticos, aire, etc., representando una amenaza significativa para la calidad del agua y, por ende, el ambiente y la salud pública, al incluirse entre sus efectos la disrupción endócrina en organismos acuáticos y humanos.

En respuesta a este problema, en el presente trabajo se realizaron estudios de algunos parámetros físico-químicos, tales como Sólidos Totales (ST) Fosfatos (PO_4^{3-}), Nitratos (NO_3^-), Sulfatos (SO_4^{2-}), y de las propiedades físicas, como la temperatura y el potencial de Hidrógeno (pH), evaluados de acuerdo con las normas oficiales mexicanas (NOM). De acuerdo con las diferentes campañas de muestreo, fueron identificadas y cuantificadas 3 moléculas clasificadas como DE; bisfenol A (BPA), Di-2 etilhexil ftalato (DEHP) y Bencenosulfonamida (BSA). Además, se consideraron 9 puntos de muestreo, los cuales comprenden los 25 km del Río Santa Catarina (6 de agua superficial y 3 agua subterránea), entre éstos: Colector San Pedro, PSI; IMSS, PS2; TEC, PS3; Parque Fundidora-España, PS4; Hospital Materno Infantil, PS5; Tiradero de Guadalupe, PS6; Huasteca, PG1; Mira valle, PG2; Metrorrey, PG3.

La caracterización fisicoquímica del agua superficial y subterránea se llevó a cabo mediante 4 etapas de muestreo. La primera y segunda campaña de época de estiaje comprenden las fechas de

abril 2022 y febrero 2023, y, por otro lado, la primera y segunda campaña de lluvia pertenece a los meses de septiembre 2022 y noviembre 2023.

Para cada punto de muestreo se realizaron mediciones de pH y temperatura *in-situ*, y análisis de laboratorio de sólidos totales ST, NO_3^- , PO_4^{3-} , y SO_4^{2-} . La metodología para la identificación y cuantificación de BPA, DEHP y BSA fue dividida en dos categorías: Análisis Cualitativos y Análisis Cuantitativos, utilizando técnicas analíticas avanzadas como la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS). Los compuestos de interés fueron obtenidos mediante extracción en fase sólida (EFS). La calibración del equipo cromatográfico demostró ser selectivo y lineal en el rango de concentración de 0 a 100 ng/mL para BPA y BSA, y de 0 a 200 ng/mL para DEHP. El Límite de Detección (LOD) osciló en un rango de 11.40 ng/mL a 15 ng/mL, por otro lado, el Límite de Cuantificación (LOQ) osciló en el rango de 34.2 a 45.7 ng/mL.

Los resultados físico-químicos demostraron concentraciones constantes de ST, y niveles similares de fosfatos en agua subterránea y superficial, sugiriendo interacción agua-suelo. La frecuencia de aparición de BPA, DEHP Y BSA en agua superficial durante la segunda campaña de la época de estiaje (febrero 2022), fue del 100% para los tres contaminantes. En cambio, para las dos campañas de la época de lluvia (septiembre 2022 y noviembre 2023), BPA se detectó en el 40% de los puntos, mientras que DEHP y BSA se encontraron en el 100%. Para el caso del agua subterránea, la presencia de BPA, DEHP y BSA fue del 100% en todas las épocas estudiadas. En los muestreos de estiaje de 2022 y 2023, las concentraciones variaron entre el intervalo de no detectado (N/D) a 38 ± 7 ng/mL, entre 127 ± 8 ng/mL y 789 ± 35 ng/mL, y de 691 ± 55 ng/mL y 2172 ± 13 ng/L ng/mL para BPA, DEHPA Y BSA, respectivamente. Para los muestreos de lluvia de 2022 y 2023, las concentraciones estuvieron entre el intervalo N/D a 225 ± 36 ng/mL, entre 84 ± 20 ng/mL y 1200 ± 68 ng/mL, y entre 274 ± 7 ng/mL y 11743 ± 53 ng/mL para BPA, DEHPA Y BSA, respectivamente. Mediante un análisis de correlación de Spearman, fueron determinadas correlaciones significativas entre los compuestos de interés presentes en las muestras de agua y los parámetros físicoquímicos determinados. A partir de lo anterior, a un nivel de probabilidad de $p \leq 0.05$ fueron determinadas correlaciones (r) significativas entre los parámetros físico-químicos y los compuestos de interés, tales como el DEHP con los ST (-,929) y BSA con el pH, la temperatura y el PO_4^{3-} (-,927, -,805 y -,847 respectivamente). Estas correlaciones permiten identificar qué parámetros físicoquímicos

podrían tener una mayor influencia sobre la presencia de los contaminantes, proporcionando información útil para la interpretación de los resultados y para futuras acciones de mitigación.

ABSTRACT

The city of Monterrey and its Metropolitan area faces significant environmental challenges, one of the most important related to water pollution, where the “El Cuchillo” dam plays a key role in addressing scarcity and ensuring the demand for water. In the case of surface water, this is composed of different rivers and streams; however, it primarily receives contributions from the Santa Catarina River. Nevertheless, recent studies indicate that the water supplied by this dam is contaminated with products and/or chemical substances dispersed along its course. In addition to this, urban growth in the vicinity of the Santa Catarina River contributes to increased pollution caused by industrial activities, uncontrolled wastewater discharges, and leaks in sewage systems; this in turn intensifies the presence of Contaminants of Emerging Concern (CECs) in water sources. Within the classification of CECs, the group of Endocrine Disruptors (EDs) is the most frequent in the study area and has an anthropogenic origin because they are used as surfactants in polymer matrices, which allows them to be easily released into the environment and to migrate or infiltrate into aquatic systems, air, etc., representing a significant threat to water quality and, therefore, to the environment and public health, including among their effects endocrine disruption in aquatic organisms and humans.

In response to this issue, in the present work, studies were conducted on some physicochemical parameters, such as Total Solids (TS), Phosphates (PO_4^{3-}), Nitrates (NO_3^-), Sulfates (SO_4^{2-}), and physical properties such as temperature and hydrogen potential (pH), evaluated in accordance with the Mexican official standards (NOM). According to the different sampling campaigns, 3 molecules classified as EDs were identified and quantified; Bisphenol A (BPA), Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), and Benzenesulfonamide (BSA). In addition, 9 sampling points were considered, covering the 25 km of the Santa Catarina River (6 of surface water and 3 groundwater), including: Colector San Pedro, PSI; IMSS, PS2; TEC, PS3; Parque Fundidora-España, PS4; Hospital Materno Infantil, PS5; Tiradero de Guadalupe, PS6; Huasteca, PG1; Mira Valle, PG2; Metrorrey, PG3.

The physicochemical characterization of surface and groundwater was carried out through 4 sampling stages. The first and second dry season campaigns took place in April 2022 and February

2023, while the first and second rainy season campaigns occurred in September 2022 and November 2023.

At each sampling point, in-situ measurements of pH and temperature were taken, and laboratory analyses were performed for Total Solids (TS), NO₃⁻, PO₄³⁻, and SO₄²⁻. The methodology for the identification and quantification of BPA, DEHP, and BSA was divided into two categories: Qualitative Analysis and Quantitative Analysis, using advanced analytical techniques such as Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The compounds of interest were obtained through Solid Phase Extraction (SPE). The calibration of the chromatographic equipment proved to be selective and linear in the concentration range of 0 to 100 ng/mL for BPA and BSA, and 0 to 200 ng/mL for DEHP. The Limit of Detection (LOD) ranged from 11.40 ng/mL to 15 ng/mL, while the Limit of Quantification (LOQ) ranged from 34.2 ng/mL to 45.7 ng/mL.

The physicochemical results showed consistent concentrations of Total Solids (TS) and similar levels of phosphates in both groundwater and surface water, suggesting water-soil interaction. The frequency of occurrence of BPA, DEHP, and BSA in surface water during the second dry season campaign (February 2022) was 100% for all three contaminants. In contrast, during the two rainy season campaigns (September 2022 and November 2023), BPA was detected in 40% of the points, while DEHP and BSA were found in 100%. For groundwater, the presence of BPA, DEHP, and BSA was 100% in all studied periods. In the dry season samplings of 2022 and 2023, concentrations ranged from non-detected (N/D) to 38 ± 7 ng/mL, between 127 ± 8 ng/mL and 707 ± 35 ng/mL, and from 691 ± 55 ng/mL to 2172 ± 13 ng/mL for BPA, DEHP, and BSA, respectively. For the rainy season samplings of 2022 and 2023, concentrations ranged from N/D to 225 ± 36 ng/mL, between 84 ± 20 ng/mL and 1200 ± 68 ng/mL, and between 274 ng/mL and 11743 ± 53 ng/mL for BPA, DEHP, and BSA, respectively. Through a Spearman correlation analysis, significant correlations were determined between the compounds of interest present in the water samples and the determined physicochemical parameters. Based on this, at a probability level of $p \leq 0.05$, significant correlations (r) were identified between the physicochemical parameters and the compounds of interest, such as DEHP with TS (-0.929) and BSA with pH, temperature, and PO₄³⁻ (-0.927, -0.805, and -0.847, respectively). These correlations help identify which physicochemical parameters may have a greater influence on the presence of contaminants, providing useful information for interpreting the results and for future mitigation actions.

DEDICATORIA

Antes y en todo momento, doy gracias a Dios y a mis padres, **Baldemar Correa** y **María Amparo de León**, a quienes me falta tiempo y palabras para agradecerles su amor, paciencia y apoyo incondicional.

Gracias por creer en mí, incluso cuando yo dudaba que lo lograría.

AGRADECIMEINTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico otorgado durante todo el periodo de la maestría (No. CVU: 1186954).

A la Facultad de Ingeniería Civil y al Instituto de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por brindar su apoyo en todo momento para el desarrollo profesional de los estudiantes y su constante disposición.

Al departamento de Ingeniería Ambiental por permitir el uso de las instalaciones a lo largo de la investigación.

Al Dr. Arquímedes Cruz López, por aceptar dirigir mi proyecto de tesis. Muchas gracias por la dedicación, su paciencia, su guía y el constante apoyo durante este tiempo.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y al Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, así como al Laboratorio de Química Analítica Ambiental, por abrirme las puertas y permitirme realizar una estancia.

Al Dr. Mario Murillo y al Dr. Gustavo Ronderos, por compartir su conocimiento, su gran apoyo y su disposición.

Al Dr. Santiago Suarez Vázquez y a la Dra. Lirio Reyna Gómez, por su apoyo, sus recomendaciones y su tiempo.

Al Dr. Héctor de León, por codirigir el presente trabajo y por brindarme sus sugerencias para la elaboración del proyecto.

Al Dr. Lorenzo, por darle seguimiento a lo largo de estos dos años.

A mis compañeros de maestría, por los gratos momentos que pasamos dentro y fuera del departamento.

A mis amigas, Alejandra Ledezma, Katty Cano, Mónica Guerrero, Sofía Cabrieles, Perla Treviño y Dulce Flores, por todos estos años de amistad y siempre estar en los momentos más importantes de mi vida, aun cuando el destino nos ha llevado por rumbos diferentes. No saben la cantidad de veces que fueron mi “curita al corazón” con sus mensajes, su compañía cada que coincidíamos y su apoyo incondicional cuando más lo necesité.

A mi novio, Jesús Eduardo Saucedo, por siempre escucharme incondicionalmente, por sus consejos, sus palabras de aliento y por estar para mí en todo momento. Me haces muy feliz y no caben las palabras para expresar lo importante que eres para mí.

A mis padres y a mi hermano, por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida y por forjarme como persona. Nada de esto hubiera sido posible sin su ayuda.

Por último, a todas aquellas personas que, de una u otra forma, estuvieron a mi lado en este camino, y a quienes, sin saberlo, dejaron una huella en este logro, quiero expresar mi más sentido y profundo agradecimiento. Su apoyo fue esencial para llegar hasta aquí. ¡Muchas Gracias!

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	5
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 2	6
ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	6
2.1. Análisis de bibliografía	7
2.2 Detección de COE en México	11
2.3. DE	12
2.4. Legislación ambiental	20
2.5. Técnicas analíticas para la determinación de los DE en agua subterránea y superficial....	23
CAPITULO 3	28
PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. Área de estudio	28
3.2. Materiales y métodos	32
3.3. Determinación de parámetros fisicoquímicos	37
3.4 Calibración del equipo cromatográfico	47
3.5 Análisis estadísticos de la relación entre la concentración de los COE (BPA, DEHP y BSA) en agua superficial y subterránea y parámetros fisicoquímicos	51
CAPITULO 4	53
RESULTADOS Y DISCUSIONES	53
4.1 Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial y subterránea	53
4.2 Identificación de DE (BPA, DEHP y BSA) mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-MS).	66
4.3 Validación del método analítico	69
4.4. Determinación del Límite de detección (LOD) y Límite de cuantificación (LOQ) para BPA, BSA y DEHP mediante GC-MS	71
4.5 Identificación de BPA, DEHP y BSA en muestras de agua superficial y subterránea mediante GC-MS	72
4.6. Discusión	81
4.7. Correlación entre la concentración de los COE (BPA, DEHP y BSA) en agua superficial y subterránea y parámetros fisicoquímicos	84

CONCLUSIONES.....	86
RECOMENDACIONES	88
ANEXOS.....	89
BIBLIOGRAFÍAS CONSULTADAS.....	90

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Precipitaciones mensuales promedio en el período 1960-2019, 2022 y 2023 (CONAGUA, 2022; CONAGUA,2023).....	29
Tabla 2 Temperatura media promedio en el estado de Nuevo León año 2022 y 2023 (CONAGUA, 2022; CONAGUA, 2023).....	30
Tabla 3. Datos generales de los puntos de muestreo de agua superficial y subterránea.	33
Tabla 4. Vista general de sitios de muestreo	34
Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos evaluados en muestras de agua, métodos de determinación y Normas Oficiales Mexicanas. Vigentes.	38
Tabla 6. Niveles de concentración utilizados para la calibración del equipo cromatográfico.....	47
Tabla 7. Parámetros relevantes en el análisis de los compuestos de interés.	50
Tabla 8 Coeficientes de correlación por rangos de Spearman	52
Tabla 9. Masas de ion principal y de confirmación de los DE presentes en las muestras de agua superficial y subterránea.	68
Tabla 10. Ecuación lineal, coeficiente de correlación y rango lineal determinado para BPA, DEHP y BSA.	70
Tabla 11. T-Student ($p \leq 0.05$) para comprobar linealidad de las rectas de calibrado.	70
Tabla 12. Comparación de los LOD y LOQ obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura.	71
Tabla 13. Características fisicoquímicas de los DE a 25°C.....	77
Tabla 14. Resumen del intervalo de concentración de DE en las diferentes campañas realizadas para agua superficial y agua subterránea.	80
Tabla 15. Investigaciones realizadas en México sobre los efectos sobre la salud humana.	83
Tabla 16. Correlaciones obtenidas entre parámetros fisicoquímicos y DE (* $p \leq 0.5$ y ** $p \leq 0.1$)	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los Contaminantes Orgánicos Emergentes (COEs). Adaptado de Ronderos Lara et al., 2022.	7
Figura 2. Posibles vías contaminantes en el entorno urbano y periurbano.	8
Figura 3. Representación del sistema endócrino del cuerpo humano (Sacristán, 2022).	13
Figura 4. Estructura química del BPA.	15
Figura 5. Estructura química del DEHP.	17
Figura 6. Estructura química del BSA.	19
Figura 7. Procedimiento para la extracción en fase sólida (EFS).	24
Figura 8. Representación del Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas (GC-MS).	27
Figura 9. Mapa de ubicación de los puntos de muestreo de agua superficial y subterránea.	28
Figura 10. Gráfica de distribución de precipitación mensual promedio en el período 1960-2019, 2022 y 2023 (CONAGUA, Registro mensual de precipitación pluvial en mm, inédito).	30
Figura 11 Gráfica de distribución de temperatura media mensual para el año 2022 y 2023 en el estado de Nuevo León (CONAGUA, 2022; CONAGUA, 2023).	31
Figura 12. Toma y preservación de muestras de agua para análisis en laboratorio: a) Recolección de muestras, b) Preservación de muestras y c) Identificación de muestras.	36
Figura 13. a) Toma de muestra en área de flujo turbulento, b) Toma de muestra de agua subterránea de acuerdo a su respectiva norma, c) Adición de ácido en la muestra y d) Bitácora de identificación de la muestra.	37
Figura 14. Determinación de pH en muestras de agua empleando un potenciómetro marca HORIBA-LAQUA Act.	39
Figura 15. Registro de peso de crisoles empleando una balanza analítica, marca OHAUS.	41
Figura 16. Procedimiento para curva de calibración de fosfatos.	42
Figura 17. Análisis de nitratos en muestras de agua superficial y subterránea.	45
Figura 18. Soluciones de diferente concentración para elaborar la curva de calibración de sulfatos.	46
Figura 19. Resultados de pH (In-Situ) de los puntos de muestreo correspondientes a las cuatro campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).	55
Figura 20. Resultados de temperatura (In-Situ) de los puntos de muestreo correspondientes a las cuatro campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).	58
Figura 21 Resultados de Sólidos Totales (ST) de los puntos de muestreo correspondientes a las cuatro campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua	

subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).	60
Figura 22 Resultados Fosfatos (PO_4^{3-}) de los puntos de muestreo correspondientes a las tres campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).	62
Figura 23 Resultados de Nitratos (NO_3^-) de los puntos de muestreo correspondientes a las tres campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).	64
Figura 24 Resultados de Sulfatos (SO_4) de los puntos de muestreo correspondientes a las tres campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de superficial agua durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).	65
Figura 25. Cromatograma obtenido para la separación de la mezcla de los estándares de interés en modo SCAN (BPA, DEHP y BSA).	66
Figura 26. Análisis de GC-MS. a) Cromatograma y TR del BPA. b) validación de patrones de fragmentación de BPA empleando librería SIM.	67
Figura 27. Ejemplo de identificación del DEHP CG-MS. a) Cromatograma y TR del DEHP. b) validación de patrones de fragmentación de DEHP empleando librería SIM.	67
Figura 28. Ejemplo de identificación del BSA por CG-MS. a) Cromatograma y TR de BSA. b) validación de patrones de fragmentación de BSA empleando librería SIM.	68
Figura 29. Curva de calibración considerando el valor medio del área para: a) BPA, b) DEHP y c) BSA.....	69
Figura 30. Graficas de frecuencia de los DE presentes en muestras de agua en las diferentes campañas. A) agua superficial, B) agua subterránea.	73
Figura 31. Análisis cuantitativos de DE en muestras de agua superficial durante la segunda campaña de la época de estiaje en la zona de estudio del río Santa.....	74
Figura 32. Análisis cuantitativo de DE en muestras de agua superficial durante la 1er campaña de época de lluvia en la zona de estudio del río Santa Catarina	75
Figura 33. Análisis cuantitativo de DE de muestras de agua superficial durante la segunda campaña de época de lluvia en la zona de estudio del río Santa Catarina.	76
Figura 34. Análisis cuantitativos de DE en muestras de agua subterránea durante la segunda campaña de la época de estiaje en la zona de estudio del río Santa.....	78
Figura 35. Análisis cuantitativo de DE en muestras de agua subterránea en la zona de estudio del río Santa Catarina. A) Muestras de agua durante la 1er campaña de lluvia, B) Muestras de agua durante la 2da campaña de lluvia.....	79
Figura 36. Esquema del origen, movilidad y destino de los DE en una zona urbana donde se emplean los acuíferos como fuentes de suministro de agua potable.	81
Figura 37. Curvas de calibración correspondientes a: A) BPA, B) DEHP y C) BSA.....	89

LISTA DE ACRÓNIMOS

°C	Grados Celsius
µg/L	Microgramo /litro
µL	Microlitro
µm	Micrometro
AMM	Área Metropolitana de Monterrey
BPA	Bisfenol A
BSA	Bencenosulfonamida
BSTFA	N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
C ₁₈	Polímeros octadecilsilano
CDE	Compuestos de Disrupción Endócrina
CG	Cromatografía de gases
CL	Cromatografía de líquidos
CNEM	<i>China National Environmental Monitoring</i>
COEs	Contaminantes Orgánicos Emergentes
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DEHP	Di (2- Etil hexil)Ftalato
E2	17β-estradiol
EFS	Extracción en Fase Sólida
Ev	Electrovoltio
G	Gramos
g/mol	Gramos por mol
GC-MS	Cromatografía de Gases acoplado a Espectroscopia de Masas
IE	Impacto electrónico
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
Km	Kilómetro
L	Litro
LLE	Extracción líquido-líquido
LMP	Límite Máximo Permisible
LOD	Límite de Detección
Log K _d	Coefficiente de partición
Log L _{ow}	Coefficiente de partición octanol/agua
LOQ	Límite de Cuantificación
M	Metro
m/z	Relación masa/carga
Mg	Miligramo
mL	Mililitro
Mm	Milímetro (precipitación)
MS	Espectrómetro de masas
N ₂	Nitrógeno
ng/L	Nanogramo por litro
ng/ml	Nanogramo por mililitro

NO³⁻	Nitratos
PO₄³⁻	Fosfatos
ppm	Partes por millón
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
PVC	Cloruro de polivinilo
R	Coefficiente de correlación
SO₄²⁻	Sulfatos
ST	Sólidos totales
TMCS	Trimetilclorosilano
UE	Unión Europea
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
UV-vis	Radiación UV y Visible
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el aumento demográfico ha ido de la mano con un crecimiento en la producción de suministros industriales, agrícolas y personales para satisfacer las necesidades de la población y mejorar la calidad de vida. Sin embargo, esto ha generado una demanda de mayores cantidades de agua, provocando estrés hídrico y la generación de aguas residuales, además de una gran cantidad de residuos que son liberados al ambiente (Ronderos, 2022).

Hoy en día se enfrentan considerables desafíos para suministrar agua de calidad a los centros urbanos. Un ejemplo de esto se puede encontrar en la ciudad de Monterrey y su zona conurbada, una de las zonas más urbanizadas de México caracterizada por tener una alta actividad industrial y una densidad de población, donde residen más de 5 millones de habitantes (INEGI, 2022). Ante esta necesidad de asegurar la cobertura de la demanda de agua potable, el organismo operador emplea fuentes superficiales y subterráneas para garantizar los usos domésticos e industriales, pero, independientemente de su origen es imperativo garantizar la calidad del agua, sobre todo cuando el 60% del recurso hídrico es de origen superficial y desde la entrada en operación de la presa “El Cuchillo”, ésta es la fuente superficial más importante del suministro de agua potable, cuya cuenca de captación es la del río Santa Catarina (Fondo de Agua Metropolitano de Monterrey, 2018).

Desafortunadamente, a lo largo del río Santa Catarina, desde la cuenca alta localizada en la curvatura de Monterrey en la localidad de la Huasteca, hasta la desembocadura en dicha presa, se ha observado una serie de descargas oficiales y no oficiales que pudiesen contaminar los escurrimientos superficiales y subterráneos producto de las actividades antropogénicas. Dichos escurrimientos pudiesen causar el deterioro de la calidad de las aguas superficiales, al contaminar el agua almacenada en el vaso de captación de la presa “El Cuchillo”, ocasionando impactos negativos a la salud de la población y la de especies, así como también en los ecosistemas. Sin embargo, para este estudio también es necesario conocer el ensamble geológico e hidrogeológico de la cuenca; debido a que, durante el proceso de lluvias, el suelo es arrastrado y podrían tener una

influencia en los sedimentos. Sumado a la inadecuada disposición de los residuos industriales que durante el siglo pasado se abandonaron en el paraje denominado “La Huasteca” (anticlinal de Los Muertos).

Otro aspecto importante es el manejo de las aguas residuales, ya que una gran cantidad de éstas son vertidas “crudas” en los cuerpos de agua, sin antes ser tratadas, siendo sus principales contaminantes los compuestos orgánicos, tales como: el Nitrógeno y Fósforo, bacterias coliformes fecales, (Jiménez, et al., 2010), además de metales pesados, residuos de productos de aseo personal y doméstico, plaguicidas, plásticos, por mencionar algunos. En México, el agua debe satisfacer ciertos parámetros de calidad física, química y biológica establecidos por la legislación, a fin de ser considerada adecuada, aunque estas normas no incluyen los llamados Contaminantes Orgánicos Emergentes (COEs) (Féliz et al., 2013).

Los COEs son un grupo de compuestos orgánicos cuya presencia e impactos negativos a la salud de la población y ecosistemas han pasado desapercibidos. Estos compuestos se han subclasificado en productos: higiene personal, hormonas, pesticidas, drogas (Ronderos *et. al.*, 2020), Disruptores endócrinos (DE) (Offiong *et. al.*, 2019), fármacos, retardantes de llama bromados y compuestos perfluorados, entre otros (Patiño *et. al.*, 2014). Estos grupos han despertado un gran interés científico por los efectos perjudiciales que pueden llegar a ocasionar en la salud humana y al ambiente, tales como toxicidad y bioacumulación (Virkytyte et al., 2010). Aunque a la fecha, no se conoce mucho sobre la dispersión y destinos de los DE, ciertos estudios tratan de correlacionar las propiedades fisicoquímicas como el coeficiente de partición octanol/agua ($\text{Log } K_{ow}$) para explicar su comportamiento durante los ciclos biogeoquímicos y los riesgos de bioacumulación en sistemas biológicos (Ebele et. al., 2017; Yang et. al., 2016). Además de este parámetro, se encuentra una amplia gama de propiedades de solubilidad variables para diferentes tipos de COEs (Offiong *et. al.*, 2019). También existen reportes donde aseguran que hay una relación de la exposición de estos contaminantes y problemas de deficiencias en la función de la tiroides, siendo un importante agente causante de obesidad en el mundo contemporáneo, interfiriendo en el mecanismo del sistema endócrino (De Sousa et. al., 2018), la fertilidad masculina (Cariati et. al., 2019), alteraciones renales y cardiovasculares (Gómez et. al., 2021), enfermedades inflamatorias crónicas (Zou et. al., 2020), entre otros. En el caso de organismos acuáticos (peces, ranas, lagartos) pueden llegar a causar feminización (Jobling et. al., 1998). Aunado a lo anterior, en el contexto

mexicano no se cuenta con normas que regulen la presencia de DE en cuerpos de agua, debido a su poca información y las normas que se tienen sólo regulan ciertos parámetros de descargas de agua superficial, lo cual representa la dispersión de este tipo de contaminación debido a que es una nación de maquila.

De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), sólo el 57% del agua municipal en México recibe un tratamiento primario y secundario convencional, permitiendo eliminar un porcentaje de estos parámetros antes de que se dispongan en cuerpos de agua o se utilice para riego de áreas verdes. Pero, uno de los grandes problemas con estos tratamientos convencionales radica en que no son capaces de eliminar concentraciones en ppm o ppb de sustancias, como son los DE (Boshir et., al 2017; Norville et., al 2016), teniendo la posibilidad de que se encuentren presentes tanto en aguas superficiales como subterráneas, siendo las aguas residuales la principal vía de entrada al ambiente (Félix et al., 2013).

Ante este problema ambiental, es de suma importancia y prioridad realizar un estudio diagnóstico sobre la presencia de los DE en agua superficial y en agua subterránea en el área del río Santa Catarina, a lo largo de 25 Km de Monterrey y su zona metropolitana. Debido a que existe el riesgo de que los contaminantes antropogénicos se estén dispersado ampliamente en el ambiente y estén aflorando, o manifestándose en las aguas superficiales y subterráneas. Algunas acciones que contribuyen a la proliferación del problema son: la ineficiente disposición de residuos sólidos (Rodríguez et. al., 2010), los derrames accidentales, y la aplicación incontrolada de pesticidas en la agricultura, la recarga artificial de agua subterránea, la disposición en el suelo de los lodos de las estaciones depuradoras de aguas residuales, entre otras (Silva, 2008).

La presente investigación se compone de cuatro capítulos que abordan el estudio de los DE con un enfoque particular en el Río Santa Catarina. El capítulo 1: Introducción, presenta el panorama general sobre el aumento demográfico y su impacto en la producción de suministros industriales, lo que ha generado una mayor demanda de agua y la consecuente generación de aguas residuales y residuos. Se enfoca en el problema del suministro de agua de calidad para el Área Metropolitana de Monterrey y destaca la importancia de las fuentes superficiales y subterráneas, con énfasis en la presa “El Cuchillo”, además se señala la contaminación potencial del agua debido a descargas oficiales y no oficiales a lo largo del Río Santa Catarina. También se menciona la presencia de DE y sus efectos negativos en la salud y el ambiente. Finalmente, se expone la hipótesis y los objetivos

generales y específicos del estudio, que incluyen la identificación y cuantificación de los compuestos de interés (BPA, DEHP y BSA). En el segundo capítulo, Antecedentes, se introduce explicando su origen antropogénico y su presencia en diversas matrices ambientales. Se analizan los efectos adversos de estos compuestos, como la toxicidad crónica y la disrupción endócrina. Además, se discuten las fuentes de contaminación de los DE, tanto puntuales como dispersas, y su impacto en la calidad del agua subterránea. Se revisan estudios internacionales y nacionales sobre la presencia de DE en cuerpos de agua, y se menciona la necesidad de normativas más estrictas para proteger la salud pública y los ecosistemas. Por último, se revisa la legislación ambiental relacionada con los DE, destacando las diferencias en la regulación entre distintos países y la falta de normativas en México. El método empleado en la investigación se detalla en el tercer capítulo, que se divide en dos secciones: la primera describe la zona de estudio y el análisis de precipitaciones de los últimos 60 años. La segunda parte corresponde al trabajo de campo y al trabajo experimental realizado en el periodo de abril 2022 a noviembre 2023, y que incluye: i) la selección de 6 puntos de muestreo de agua en el lecho del río Santa Catarina y de 3 pozos localizados en el borde del mismo río. ii) La toma de muestra de acuerdo con las normas mexicanas. iii) La calibración de la técnica analítica para la determinación de nitratos (NO_3^-), fosfatos (PO_4^{3-}) y sulfatos (SO_4^{2-}), iv) la implementación de la extracción en fase sólida de los contaminantes emergentes (BPA, DEHP y BSA), así como su calibración y análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (SPE/GC-MS) y v) la descripción del procedimiento estadístico para posterior análisis en la sección de resultados. Los hallazgos obtenidos durante el estudio se presentan en el cuarto capítulo, titulado Resultados, donde se presenta una caracterización fisicoquímica detallada de las muestras de agua superficial y subterránea. Se muestran los análisis cualitativos y cuantitativos realizados, incluyendo los patrones de fragmentación. Además, se valida el método analítico utilizado, determinando los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) para BPA, DEHP y BSA mediante GC-MS. Finalmente, se analiza la correlación entre la concentración de los contaminantes orgánicos emergentes (BPA, DEHP y BSA) y los parámetros fisicoquímicos del agua. Esta sección proporciona una comprensión integral de la presencia y comportamiento de estos compuestos en el entorno acuático estudiado. En el apartado de: Conclusiones y recomendaciones, se sintetizan los principales resultados y se discuten sus implicaciones.

HIPÓTESIS

La concentración y el grado de hidrofobicidad de los disruptores endocrinos presentes en el agua superficial en río Santa Catarina serán determinantes para favorecer la difusión de los contaminantes hacia la zona de conexión de las aguas superficiales y subterráneas, ocasionando la afectación del acuífero.

OBJETIVOS

Objetivo General

Identificar y cuantificar la presencia de Bisfenol A (BPA), DEHP (Di-2 Etil hexil Ftalato) y Bencenosulfonamida (BSA) presentes en el río Santa Catarina, en la periferia de la Zona Metropolitana de Monterrey.

Objetivos específicos

1. Realizar un muestreo en diferentes puntos del Río Santa Catarina, en el Área Metropolitana de Monterrey durante las temporadas de lluvia y de estiaje.
2. Evaluar la presencia de BPA, DEHP y BSA presentes en aguas superficiales y subterráneas en el Río Santa Catarina.
3. Desarrollar una metodología analítica para la extracción y determinación de la concentración de disruptores endócrinos y drogas ilícitas presentes en muestras de agua superficial y agua subterránea, a través de GC-MS.
4. Determinar los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) de los contaminantes BPA, DEHP y BSA mediante CG-MS.
5. Evaluar la posible correlación presente entre la concentración de los DE y los parámetros fisicoquímicos del agua, empleando un análisis de correlación de Spearman.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

La gestión de los recursos hídricos es un problema complicado, debido a que va de la mano con elementos naturales y socio-políticos que siguen un modelo de crecimiento económico. Esto ha traído consigo una gran pérdida y deterioro en la calidad de los cuerpos de agua, provocando grandes impactos asociados con la salud y al ambiente, como la escasez, la sobreexplotación del agua subterránea, el impacto del aumento de urbanización y el uso ineficiente del agua, además del uso de los cuerpos de agua para la descarga de basura, contaminantes y aguas residuales y un bajo índice en el tratamiento de las aguas residuales.

A partir de lo anterior, el gobierno ha tomado acciones para enfrentar la escasez y asegurar la demanda de agua para la ciudad de Monterrey y su área metropolitana; entre ellas, la construcción de la presa “El Cuchillo” (De la Garza, 1998), localizada sobre el Río San Juan, en el municipio de China, N.L, a unos 120 km de la ZMM. Actualmente, para el abastecimiento de agua potable desde la entrada de operación, el suministro proviene aproximadamente en un 60% de fuentes superficiales y el 40% restante de subterráneas (Fondo de Agua Metropolitano de Monterrey, 2018). En el caso del agua superficial, ésta es conformada por distintos ríos y arroyos, sin embargo, recibe primeramente aportaciones del Río Santa Catarina, Río San Juan y del Río Ramos (De la Garza, 1998). No obstante, de acuerdo con estudios realizados, el agua que es alimentada por distintos caudales presenta graves problemas de contaminación, al contener productos químicos y de cuidado personal, farmacéuticos, aguas negras domésticas y residuos sólidos de distintas industrias localizadas a la vecindad de éstos, por lo que sus focos de contaminación se encuentran dispersos a lo largo de su cauce. Ante estos problemas, se han implementado medidas para investigar y conocer los efectos de estos compuestos contaminantes presentes en cuerpos de agua superficial y subterránea.

2.1. Análisis de bibliografía

Los COEs son un grupo de compuestos orgánicos de origen antropogénico que son liberados en el ambiente y se encuentran presentes en distintas matrices: agua, aire y suelo. Se han clasificado en diversas familias, como se puede apreciar en la Figura 1.; sin embargo, a pesar de ser definidos como “emergentes” no son nuevos contaminantes, pero sus implicaciones en el ambiente han sido recientemente conocidas (Bunting et al., 2020).

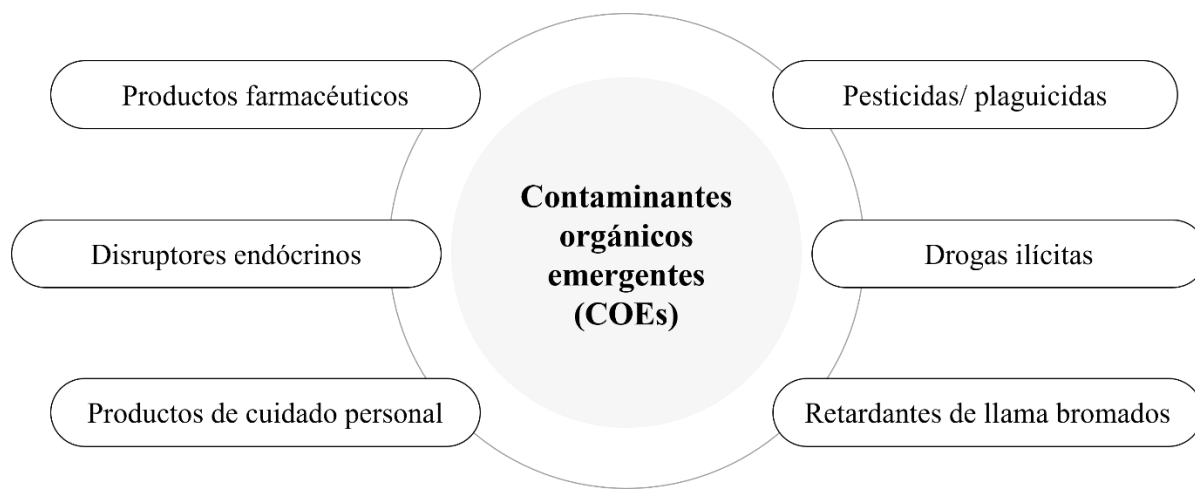


Figura 1. Clasificación de los Contaminantes Orgánicos Emergentes (COEs). Adaptado de Ronderos Lara et al., 2022.

Debido a que la definición de COE incluye una amplia variedad de moléculas orgánicas con diferentes propósito y consecuencias en el ambiente.

Hoy en día, la mayoría de los países carecen de normativas que definan niveles de concentración seguros de DE en fuentes de agua superficial y de agua subterránea (Bunting et al., 2021), aunque, estos podrían estar sujetos a posibles regulaciones ambientales en función de los problemas nocivos potenciales que pueden llegar a provocar, ya que aún en concentraciones del orden de $\mu\text{g/L}$ o ng/L con una exposición continua se pueden producir efectos negativos en la salud humana y en la de los organismos acuáticos (Meffe y Bustamante, 2014)_tales como toxicidad crónica, disrupción endócrina, bioacumulación (Virikutyte et al., 2010). Algunas investigaciones utilizan los parámetros fisicoquímicos de los DE, como el $\text{Log } K_{ow}$ como parámetro que revela que algunos de estos compuestos podrían bioacumularse en sistemas biológicos con el tiempo (Ebele et. al., 2017; Yang et. al., 2015). Aunado a lo anterior, uno de los grandes problemas con los tratamientos

convencionales radica en que aún en estas concentraciones, que no son capaces de eliminar por completo los DE (Boshir et., al 2017; Norville et., al 2016).

Se ha evidenciado que los DE se introducen al ambiente desde diversas fuentes de contaminación, los cuales pueden tener implicaciones negativas para la población cuando existe una exposición, así como también en el ambiente y en organismos acuáticos. De esta manera, existen dos categorías de las fuentes de contaminación puntuales y no puntuales (dispersas), como las descargas de aguas residuales, domésticas, hospitalarias e industriales, las aguas crudas y residuales tratadas utilizadas para riego, biosólidos (Dueñas Moreno et al., 2022), actividades agrícolas, ganaderas (Watanabe et al., 2010; Ronderos, 2022), entre otros (Figura 2).

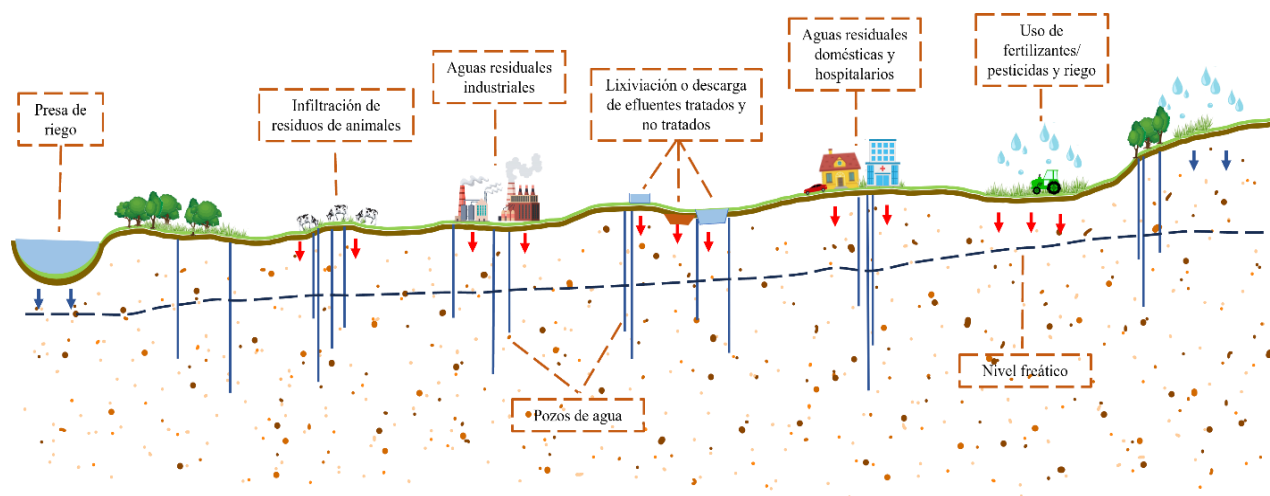


Figura 2. Posibles vías contaminantes en el entorno urbano y periurbano.

Estos compuestos pueden llegar a migrar e infiltrarse a los sistemas acuíferos, contaminando las aguas subterráneas. Se ha evidenciado la presencia de los DE en muestras de agua de origen industrial, municipal, en concentraciones alarmantes en el nivel mundial (Lapworth et al., 2012), y la causa se atribuye a la mala disposición de residuos sólidos como plásticos de baja calidad, envases de desodorantes, productos de cuidado personal, pesticidas, entre otros, que al descomponerse e interactuar con el agua, generan lixiviados que pueden llegar a introducirse al agua subterránea e incluso por la ingestión de alimentos enlatados y agua embotellada (Bono et al., 2012; Shaaban et al., 2022). En consecuencia, este problema es importante si se consideran que la mayor parte de la población mundial depende del agua subterránea para obtener agua potable (Dueñas et al., 2022; Li et al., 2021).

Ante este problema, en los últimos años, con el avance de las tecnologías analíticas se ha interesado en estudiar y conocer el origen, la dispersión, el destino y el grado de afectación que estos compuestos podrían ocasionar en el agua subterránea y en la superficial, aún en niveles de traza, además de que puede alterar el sistema endócrino de los organismos acuáticos, en particular la función de las glándulas reproductivas, afectado su desarrollo y descendencia (Díaz et al., 2013).

Desde principios de la década de 1980, ha habido una creciente preocupación por la capacidad de las sustancias vertidas en el ambiente de alterar la función endócrina de la vida silvestre. Los primeros estudios sobre la presencia de DE fueron reportados en organismos acuáticos donde S. Jobling *et al.*, (1998) comenzaron a notar una alta incidencia de intersexualidad en ciertos organismos en la región de los grandes lagos en el Reino Unido, destacando la feminización de los machos de peces tipo lobina y también distintas especies de ranas por la exposición de sustancias asociadas con los vertidos de obras de tratamiento de aguas residuales. Posteriormente, también se observaron estos mismos efectos en mamíferos, aves, reptiles, moluscos en Europa, América del Norte y otras zonas. Las anomalías observadas van desde cambios sutiles hasta alteraciones permanentes, entre ellas, una diferenciación sexual alterada con órganos sexuales feminizados o masculinizados, cambios en el comportamiento sexual y funciones inmunes alteradas. Entre ellos se incluyen: la masculinización en caracoles marinos hembras, el cual es el caso más claro de alteración endócrina. Esto ha provocado la disminución o la extinción de poblaciones a nivel mundial, incluyendo las zonas costeras de Europa. Por otro lado, el adelgazamiento de la cáscara de los huevos en las aves ha ocasionado una disminución en distintas especies en América del Norte. En el caso de los caimanes, su desarrollo y su mala función de órganos sexuales se ha desarrollado por los DE en Estados Unidos (Vos et al., 2000).

Con el avance tecnológico de las últimas décadas ha sido posible avanzar en las metodologías de análisis y cuantificación sobre la presencia y la concentración de los DE en cuerpos de agua debido a que la preocupación por la calidad del agua es un tema que va en aumento a nivel mundial, ya que supone una amenaza para la vida de la población y la de los organismos acuáticos. Se han reportado la existencia de los DE en agua superficial y agua subterránea en concentraciones de traza ($\mu\text{g/L}$ y ng/L) en distintos lugares alrededor del mundo (Cruz López et al., 2020).

Como tal es el caso de la provincia del Cabo Oriental, Sudáfrica, donde las concentraciones de los compuestos de las muestras fueron determinadas mediante cromatografía líquida de ultra alta

resolución, acoplado a espectrometría de masas. Se analizaron muestras de cuatro ríos (Bloukrans, Tyhume, Buffalo y Swartikops) y plantas de tratamiento de aguas residuales. En el caso de los ríos, fueron muestreados en las zonas aguas arriba, en el centro y aguas abajo, mientras que las muestras de agua entrante y saliente de las aguas residuales fueron recolectadas en las plantas de tratamiento cercanas a los ríos receptores, con el fin de detectar y cuantificar la concentración de diez COEs, entre ellos el BPA. El agua saliente de aguas residuales de Uitenhage reportó una concentración de BPA de 1.684 ng/L mientras que fue de 0.477 ng/L en las muestras aguas abajo del río Bloukrans. En general, las muestras aguas arriba de los ríos tenían concentraciones menores de los compuestos. Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no lograron eliminar totalmente los compuestos en las aguas residuales, mientras que los escurrimientos y residuos arrojados por las ciudades contribuyeron a las concentraciones de los compuestos en los ríos (Farounbi y Ngqwala, 2020).

Por su parte, en el año 2020, Shehab y colaboradores determinaron mediante cromatografía de líquidos acoplado a espectrometría de masas de triple cuadropolo la presencia de BPA (1.13-5.52 ng/L) con una frecuencia de aparición del 100% en agua superficial del río Bentong en Malasia. Las áreas urbanas e industriales fueron las principales fuentes de BPA, mientras que las áreas forestales mostraron niveles más bajos fuera de los dominios poblados.

Por otro lado, en el tramo inferior del Río Ganga, ubicado en la India, han reportado una gran variedad de DE recientemente, debido al extenso uso de plastificantes y aditivos en productos de plástico, entre ellos. BPA y DEHP en agua superficial y agua pluvial. Se determinaron mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS). El BPA varió entre 43-8800 ng/L ($658.3 \text{ ng/L} \pm 1760$) y 117.9-2147 ng/L (459.3 ± 620.2) en agua pluvial, respectivamente. Con el aumento de la salinidad, se observó una tendencia decreciente del DEHP, sin embargo, la concentración de BPA aumentó con el incremento en la salinidad (Mukhopadhyay y Chakraborty, 2021).

2.2 Detección de COE en México

Aunque en el país, México existen muy pocas evidencias enfocadas en la detección y concentración de los DE en diferentes cuerpos de agua se ha reportado su presencia tanto en agua superficial como en agua subterránea, incluyendo sedimentos en diferentes estados del país. Dentro de los compuestos reportados se encuentra el BPA, 17β -estradiol (E2), etinilestradiol, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, triclosán, 4-nonilfenol, DEHP, pentaclorofenol, por mencionar algunos. Desafortunadamente, se cuenta con una gran actividad industrial, farmacéutica y agrícola en todo el país que pudiese contaminar estos cuerpos de agua a través de las descargas domésticas, agrícolas, hospitalarias e industriales, es por ello que, es fundamental evidenciar su presencia y concentración para evaluar los posibles riesgos para la salud de la población y de organismos acuáticos, además de identificar las fuentes de contaminación para tomar medidas en la liberación de los COEs en el ambiente. En los próximos capítulos, se abordará de manera más detallada la detección de DE.

2.3. DE

Existen hormonas naturales y sustancias sintéticas dentro de los COEs que pueden actuar como DE. Estos compuestos son capaces de alterar el sistema endocrino, bloqueando o perturbando las funciones hormonales del organismo, como se representa en la Figura 3 y, por ende, provocar consecuencias perjudiciales en la salud del organismo, su descendencia o (sub) poblaciones (ECHA Y EFSA, 2018).

Hoy en día, los DE abarcan una amplia variedad de sustancias que se utilizan en el ámbito industrial, doméstico, hospitalario y agrícola, los cuales se han dividido en tres categorías: estrogénicos (compuestos que mimetizan o bloquean el estrógeno natural), androgénicos (compuestos que mimetizan o bloquean la testosterona natural o tiroidal) (López Velázquez, 2021). El grupo de los DE está compuesto de varios subgrupos, entre ellos, compuestos farmacéuticos, alquilfenoles, ftalatos, bisfenoles, bifenilos policlorados (PCBs), plaguicidas organoclorados, dioxinas y furanos, xenoestrógenos, entre otros (Olea et al., 2001).

Hay evidencia de los efectos adversos que éstos pueden llegar a causar ante la exposición de los DE, tales como problemas de deficiencias en la función de la tiroides, siendo un importante agente causante de obesidad en el mundo contemporáneo, interfiriendo en el mecanismo del sistema endocrino (De Sousa et. al., 2018); fertilidad masculina (Cariati et. al., 2019), alteraciones renales y cardiovasculares (Gómez et. al., 2021), enfermedades inflamatorias crónicas (Zou et. al., 2020), entre otros. Por otra parte, Diaz Torres et al., (2013) realizaron una revisión de algunos de los efectos reportados en la bibliografía por la exposición de los DE en organismos vertebrados, entre ellos intersexualidad, cambios fisiológicos que generan feminización en machos y masculinización en hembras, disminución de la función tiroidea en peces y osos polares, disminución de la función tiroidea en peces, cáncer de próstata y testículo, trastornos reproductivos caracterizados por una disminución de la cantidad de espermatozoides, entre otros.

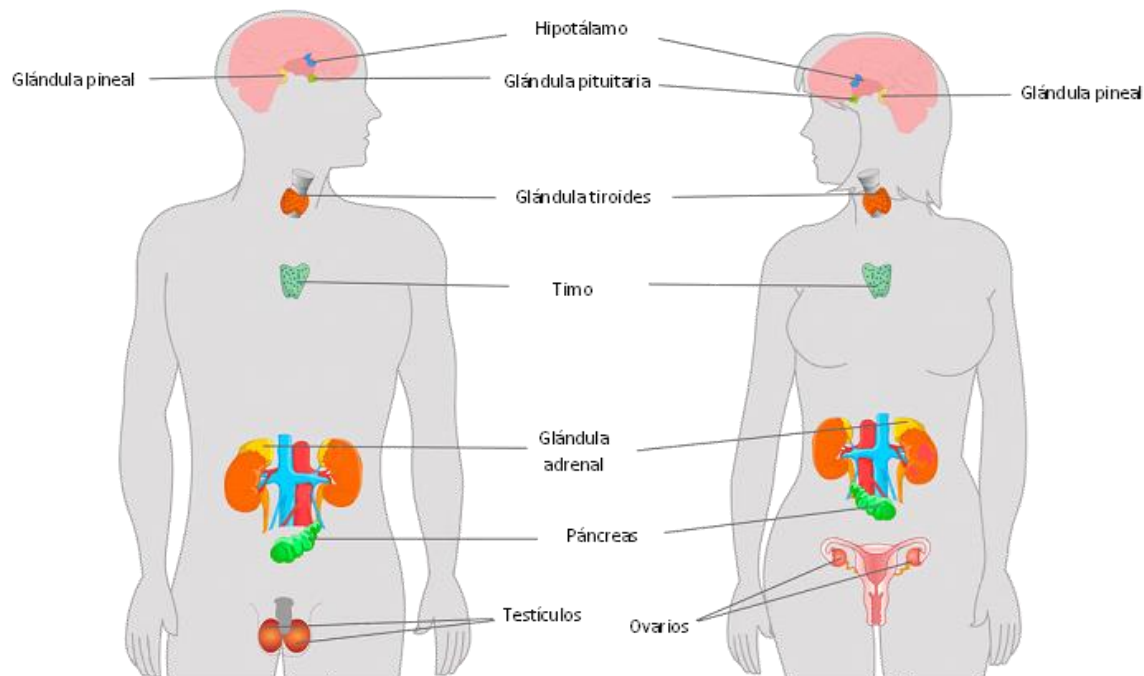


Figura 3. Representación del sistema endócrino del cuerpo humano (Sacristán, 2022).

Tomando en consideración todo lo mencionado previamente, la búsqueda, la presencia y su distribución, así como también los efectos ecotoxicológicos de los DE en el ambiente han sido objeto de estudio en muchas investigaciones en el nivel mundial, ya que se necesita información sobre éstos para establecer un límite máximo permisible (LMP) a partir del cual se asegure la protección del ambiente y de la salud pública. Además, estos estudios tienen el potencial de contribuir al mejoramiento de los sistemas de las PTAR para lograr una mejor eliminación de los DE, reduciendo de esta manera su impacto.

2.3.1. Presencia de DE en el ambiente

El avance de la industria de los plásticos y sus productos derivados ha desempeñado un papel fundamental en la vida diaria. Dentro del grupo de contaminantes que se están investigando actualmente comprenden los DE, los cuales, debido a su recurrente detección en agua superficial y subterránea, en la presente investigación se seleccionó a BPA, DEHP y BSA para su estudio en distintos puntos del río Santa Catarina en la ZMM, debido a su uso generalizado en diversas aplicaciones de productos de consumo. Como consecuencia de la evidente contaminación, la

comunidad científica se esfuerza por determinar la concentración de estos compuestos en diferentes matrices ambientales, principalmente en el medio acuático.

En las aguas de los humedales de Xochimilco, donde se realizan diversas actividades, tales como la agricultura, la ganadería y la urbana, se determinó durante la época de lluvia y la época de sequía la presencia de distintos compuestos mediante CG-MS, entre ellos, el BPA obteniendo una máxima concentración de 140.33 ng/ml durante la época de lluvia en el área urbana, debido a la contaminación antrópica. Los compuestos mostraron una mayor tendencia en las concentraciones durante la época de lluvias, debido a la escorrentía que arrastra estos compuestos al sistema. Sin embargo, a pesar de estar fuertemente impactada por las actividades antropogénicas, no mostró concentraciones que pudiesen representar un riesgo en el ecosistema. Aunque, cabe destacar, que estos compuestos son bioacumulativos, por lo que los organismos pueden estar expuestos a concentraciones más altas de DE, como lo son los peces, crustáceos y anfibios endémicos, como el ajolote (Díaz et al., 2013).

Por otro lado, Félix Cañedo et al., (2013) evidenciaron mediante CG-MS la presencia de un grupo de compuestos en fuentes de agua superficial y agua subterránea de la Ciudad de México, entre ellos BPA y DEHP. Sin embargo, este último presentó una mayor frecuencia de aparición, obteniendo una concentración en agua subterránea y agua superficial de 19-232 ng/L y 75-2282 ng/L, respectivamente. Las concentraciones de los compuestos detectados en agua superficial fueron superiores a las que se encuentran en el agua subterránea debido a que se encuentra más expuesta. Se obtuvo que la mayor incidencia y concentración de DE en los pozos ubicados al norte de la ciudad coinciden con el recorrido de los tynes utilizados para sacar aguas residuales del alcantarillado, siendo ésta la posible fuente principal de DE en aguas subterráneas. De acuerdo con lo anterior, la hidrología y estratigrafía son aspectos cruciales en la disipación de los DE durante su infiltración a través del suelo y subsuelo. Por lo tanto, son necesarios los estudios dirigidos a descubrir el transporte de los contaminantes.

Así mismo, Ronderos Lara et al., (2022) determinaron la distribución en el ambiente de seis moléculas entre ellos el BPA, a partir del coeficiente de partición ($\text{Log } K_d$) entre sedimento y agua de la microcuenca del río Apatlaco. Los resultados de la distribución del $\text{Log } K_d$ obtenidos oscilaron entre 1.05 a 1.90 L KG^{-1} , lo que indica que probablemente por sus características hidrofóbicas tienden a ser adsorbidos en el sedimento. El tener conocimiento de los mecanismos

de transporte y la distribución de estas sustancias en los cuerpos de agua superficiales y subterráneos, pueden contribuir a determinar el riesgo potencial que suponen para el ambiente. Sin embargo, esta movilidad puede verse afectada por distintos parámetros fisicoquímicos, como lo es la materia orgánica, la temperatura, el pH, el contenido de materia orgánica en el caudal de la corriente, entre otros (Pignotti y Dinelli, 2018).

Dentro del área de estudio, Cruz López et al., (2020) reportaron la detección de BPA y DEHP mediante CG-MS en nueve puntos del río Santa Catarina. Los niveles de concentración más altos en las muestras tomadas fueron 0.9 y 60 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. El porcentaje de frecuencia aumentó un 100% en ambos compuestos tanto en agua superficial como agua subterránea. Esto probablemente debido a que las posibles fugas de las tuberías de alcantarillado y/o el aumento de la escorrentía de la superficie del terreno aumentara las cargas de los contaminantes que entran en las aguas superficiales.

2.3.2 BPA

En las últimas décadas, el BPA ha sido objeto de creciente interés y preocupación en el ámbito de salud y seguridad. La estructura química del BPA se basa en dos anillos fenólicos unidos al carbono central de la cadena de isopropilideno, tal y como se muestra en la Figura 4 (Salgueiro, 2015).

A partir de la década de 1950 se ha empleado como monómero sintético en diversos procesos industriales, ocasionando que la producción de BPA incremente, convirtiéndose en uno de los compuestos más utilizados en el nivel mundial, a pesar de ser reconocido como un estrógeno sintético (Dueñas et al., 2022).

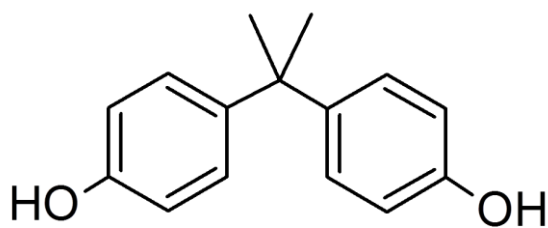


Figura 4. Estructura química del BPA.

Su uso más sobresaliente se encuentra en la fabricación de plásticos y polímeros sintéticos, tales como policarbonatos, resinas epóxicas, resinas fenólicas, donde actúa como monómero (Gallart et

al., 2010), para la elaboración de bolsas de plástico, vasos y platos, envases de comida y bebidas, biberones de bebés, entre otros (Gatidou et al., 2007). Con el aumento de la población, la expectativa de producción de BPA para el año de 2022 fue de aproximadamente 10.6 millones de toneladas. (Dueñas et al., 2022). Sin embargo, a pesar de la versatilidad y de las diversas aplicaciones que presentan, el BPA es un DE estrogénico que, debido a su estructura, se une a los receptores de estrógenos; además, que su potencial estrogénico es similar al de la hormona natural de E2 (Rochester, 2013), por lo cual puede bloquear la actividad estrogénica y androgénica de las hormonas naturales (Acconcia et al., 2015).

Es por ello, que se han convertido en un riesgo potencial debido a su capacidad genotóxica, neurotóxica, citotóxica, al impacto en la toxicidad reproductiva y a los efectos en la alteración endócrina que puede afectar a los organismos acuáticos como a la población (Wong et al 2022a), desencadenando enfermedades, tales como cáncer de mama, diabetes, trastornos del espectro autista, obesidad y de la función tiroidea (Benjamin et al., 2017; Dueñas et al., 2022; Rochester, 2013) por la exposición de BPA a través de la inhalación, contacto intravenoso y dérmico, siendo su principal vía la ingestión de alimentos o agua que contiene este compuesto (Notardonato et al., 2018).

El BPA, al ser un compuesto antropogénico, se libera directamente a las aguas superficiales, por la degradación de productos plásticos, los lixiviados de los tiraderos municipales o a través de las PTAR (Mohapatra et al., 2010), donde no son eliminados en su totalidad.

Por esta razón, se requiere llevar a cabo investigaciones adicionales de ecotoxicología y estudios de campo para determinar con certeza los posibles efectos perjudiciales de este compuesto, a fin de respaldar decisiones reguladoras fundamentadas.

2.3.3 DEHP

La presencia de DE, como los ftalatos, también han sido reportados en distintos países (Zaater, 2014; Zolfaghari et al., 2014). El DEHP es un ftalato comúnmente empleado en la industria para fabricar una variedad de productos, incluyendo el cloruro de polivinilo (PVC), (Zolfaghari et al., 2014), así como en productos no poliméricos, tales como disolventes en adhesivos, tintas, cosméticos, pinturas, repelentes de insectos, aceites lubricantes (Huang et al., 2008^a),

principalmente empleados como agentes plastificantes en la fabricación de envases, para preservar o almacenar productos destinados al consumo humano, en donde su función es incrementar la flexibilidad de los polímeros (Olea et al., 2001). Asimismo, proporcionan transparencia en los productos finales (Mousa et al., 2013) y se obtienen bajos costos de producción. (Ye et al., 2020). El DEHP está formado por dos grupos hexilo, que presentan un grupo de etilo en la posición C2, tal y como se muestra en la Figura 5 (Salgueiro, 2015).

Al igual que el BPA, el DEHP se ha encontrado en diferentes matrices ambientales, tales como agua superficial y agua subterránea, agua residual, lodos y sedimentos (Zolfaghari et al., 2014) debido a que se libera durante su producción, transporte, fabricación y su eliminación inadecuada (De Moura Carrara et al., 2011). Asimismo, puedes ser liberados al ambiente, ya sea de manera directa o indirecta a través de la evaporación. Debido a que los ftalatos se encuentran sueltos incorporados en la estructura del polímero sin enlaces covalentes, por lo que pueden infiltrarse, migrar o evaporarse con facilidad hacia el aire, alimentos, entre otros (Heudorf et al., 2007). En general, la contaminación de las matrices mencionadas anteriormente es causada por actividades antropogénicas, lo que resulta a largo plazo al transporte desde el ambiente hasta los cuerpos de agua subterránea.

El destino y transporte está condicionado por las propiedades químicas de cada compuesto, el tipo de fuente de contaminación, la matriz ambiental (suelo, agua o suelo), sus condiciones ambientales (pH, temperatura, presión), etc. (Tran et al., 2022).

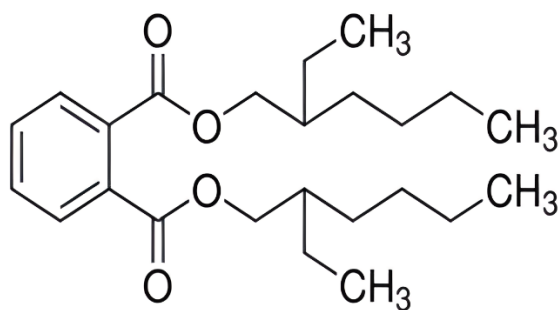


Figura 5. Estructura química del DEHP.

El DEHP se ha identificado en el suministro de agua potable, lo que representa una fuente significativa de exposición humana. Además, la comida y los envases también contribuyen a la exposición, ya que este compuesto puede migrar desde el agua y suelo hacia la cadena alimentaria, llegando a la población de manera gradual, asimismo, productos de cuidado personal, cosméticos y juguetes añaden una porción adicional a la ingesta (Kueseng et al., 2007; Liu et al., 2013; Meng et al., 2014).

En consecuencia, puede afectar negativamente al ambiente y la salud humana. Al ser considerado un DE, este compuesto tiene propiedades de alteración endócrina, ocasionando efectos tóxicos en humanos y organismos acuáticos incluso en bajas concentraciones, al igual que el BPA (Tran et al., 2022).

2.3.4 BSA

Los BSA son compuestos heterocíclicos (Liao et al., 2018) clasificado dentro de los DE como otro contaminante ambiental que comprende los productos químicos de gran producción, que, debido a su uso generalizado en diversas aplicaciones y productos de consumo diario, pueden llegar a introducirse en el ambiente. Entre algunas de sus aplicaciones se utilizan ampliamente como plastificantes (de Groote et al., 2001), sintetizadores de colorantes (Stavric y Klassen, 1975), metabolitos de agentes inhibidores de la corrosión (Heberer y Stan, 1994) y desinfectantes (Duin y Nuijens, 1981).

El BSA tiene un anillo de benceno con un sustituyente de grupo sulfonamida como se muestra en la Figura 6. Estos compuestos son liberados en aguas superficiales, principalmente a través de los vertidos de las PTAR municipales e industriales, ya que, como se mencionó anteriormente, su eliminación a través de procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales es limitada (Boshir et., al 2017). Aunado a esto, debido a sus características químicas, estos compuestos tienen una alta capacidad de ser móviles en sistemas acuáticos, teniendo la posibilidad de migrar hacia las aguas subterráneas (Herrero et al., 2014). A diferencia de otros DE, los BSAs han sido menos estudiados, por lo que se sabe menos acerca de su destino y comportamiento en ambientes acuáticos.

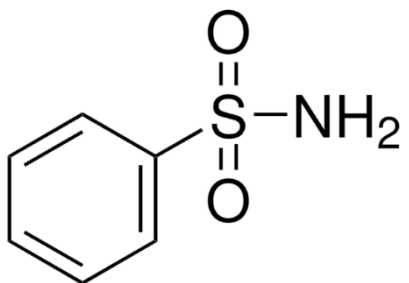


Figura 6. Estructura química del BSA.

Debido a la evidente contaminación del ambiente, la comunidad científica se empeña en evaluar el grado de contaminación actual en las diversas matrices ambientales, principalmente de medio acuático, lo cual requiere el desarrollo de métodos analíticos específicos especializados para la detección de éstos. Además, que muchos de estos no son incluidos en programas de monitoreo en agencias ambientales y, por lo general, no están contemplados en las leyes y regulaciones de protección ambiental.

2.4. Legislación ambiental

Como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de los DE no cuentan con una regulación. El problema que ha presentado la calidad del agua ha propiciado una elevada complejidad debido a la gran cantidad de compuestos presentes en el ambiente debido a diferentes factores, tales como: el tamaño de la población, las condiciones climáticas, entre otras; trayendo consigo la aparición de consecuencias negativas sobre éste y organismos acuáticos, por lo que distintos países se han visto obligados a crear normativas para la regulación y protección del ambiente (Fang et al., 2017).

Los DE se han clasificado como contaminantes prioritarios por diversas agencias de protección ambiental, tales como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), *Environment Canada*, Unión Europea (UE), *China National Environmental Monitoring* (CNEM), Agencia Europea de Ecosistemas Acuáticos, entre otros. (Chen et al., 2007b; Quan et al., 2005).

De acuerdo con la Agencia Europea de Ecosistemas Acuáticos, existe una lista de más de 700 sustancias, sus metabolitos y subproductos, con potencial tóxico en los cuerpos de agua superficiales, y con potencial de riesgo de comenzar a infiltrar en los acuíferos, amenazando el bienestar de los seres humanos y la salud de los ecosistemas (Clara et al., 2005).

En Iberoamérica existen pocos avances sobre la legislación de la calidad del agua superficial por la presencia de estos micro contaminantes (Quevauviller et al., 2005). Sin embargo, en el caso del agua subterránea no existe por el momento algún nivel de legislación. Ante este problema, la comunidad científica se ha interesado en estudiar y conocer el origen, la dispersión, el destino y el grado de afectación que estas sustancias podrían ocasionar en el agua subterránea (Lapworth et al., 2012), sobre todo porque los acuíferos son la fuente perenne más confiable de agua dulce sobre la tierra, además de coadyuvar a mantener flujos y niveles en ríos y lagos, sin omitir la salud de los ecosistemas que dependen del agua subterránea; pero, sobre todo, que en muchas partes del mundo es la principal fuente de agua potable (Benotti y Snyder et al., 2009; Clara et al., 2005).

La comunidad europea es el bloque económico más avanzado en la regulación de los contaminantes en agua subterránea, a través de la directiva 2013-39/UE; sin embargo, esta norma sólo regula 33 sustancias (Jurado et al., 2019) debido a que la presencia de los DE no es similar en términos de cantidad de elementos detectados y/o de concentración en cada región de planeta,

depende de factores, como el tamaño de la población, las condiciones climáticas, los hábitos, las actividades económicas, etc.

Respecto a la regulación de estos DE en México, es escasa o nula, debido a la falta de inventario de todas las especies químicas presentes en agua residual (Kadasala et al., 2016). Sin embargo, esta tarea se complica más si se tiene en cuenta que la norma NOM-001-SEMARNAT-2021, sólo regula 22 parámetros en las descargas de agua residual, lo que implica riesgo de no monitorear una amplia gama de sustancias de origen industrial que a la vista tienen una carga orgánica importante. En la última década, científicos y organizaciones sociales se ha planteado la necesidad de priorizar el estudio de la calidad de agua tanto superficial como subterránea, frente a esta nueva generación de DE, sin embargo, no se sabe con claridad cuáles son las directrices en materia de ciencia y tecnología del agua además de las políticas que se pretenden implementar para regresar el agua a los ríos y lagunas con la menor afectación.

La preocupación sobre la dispersión de este tipo de contaminación en cuerpos de agua se justifica porque México es una nación de maquila en diferentes sectores económicos, lo que representa una alta exposición y consumo del recurso hídrico. Cohen, en 2015, reportó que la frontera de México con Estados Unidos es una región de muy alto estrés ambiental, ya que existen más de 700 maquiladoras que utilizan disolventes, pintura, u otras sustancias tóxicas en su producción. Algunas de estas fábricas están conectadas con el sistema de alcantarillado, mientras que otras no realizan el manejo apropiado de los residuos y los descargan en los cuerpos de agua. Más recientemente, J. Durán Álvarez y colaboradores (2014) han estudiado la presencia de microcontaminantes en la zona del Valle del Mezquital, en el estado de Hidalgo. La importancia del estudio de esta zona se justifica porque, desde hace más de 50 años, 80,000 hectáreas de suelo son irrigadas con agua residual proveniente de la Ciudad de México para la producción de hortalizas. De acuerdo con los resultados obtenidos, este grupo de investigadores ha demostrado la afectación del suelo y de los acuíferos por residuos de medicamentos (carbamazepin, Ibuprofeno, ácido salicílico, Naproxeno), así como algunos compuestos asociados con la disrupción endocrina (BPA, DEHP, etc.) (Gibson et al., 2007; Durán et al., 2014).

De acuerdo con Lamastra (2016), la falta de conocimiento de las fuentes de contaminante, las rutas de reacción, las propiedades y los efectos de las sustancias además de la instrumentación para la detección y la cuantificación química, son algunos factores que se suman al poco interés de los

organismos operadores de agua en el mundo, para profundizar su estudio y dimensionar su riesgo. Ante este problema, la comunidad científica se ha interesado en estudiar y conocer el origen, la dispersión, el destino y el grado de afectación que estas sustancias podrían ocasionar en el agua subterránea (Lapworth et al., 2012), sobre todo porque los acuíferos son la fuente perenne más confiable de agua dulce sobre la tierra, además de coadyuvar a mantener flujos y niveles en ríos y lagos, sin omitir la salud de los ecosistemas que dependen del agua subterránea; pero, sobre todo, que en muchas partes del mundo es la principal fuente de agua potable (Clara et al., 2005; Benotti et al., 2009).

2.5. Técnicas analíticas para la determinación de los DE en agua subterránea y superficial

2.5.1. Técnica de extracción de DE y preparación de muestras

Como se ha mencionado anteriormente, los DE suelen encontrarse en muestras ambientales en niveles de contaminación mínimos (ppm o ppb), donde incluyen una amplia variedad de grupos, por lo que hacen que los procedimientos de detección y análisis sean desafiantes (Boshit et al., 2017, Andrade et al., 2016). Por otro lado, si se busca una regulación de protección ambiental es necesario contar con datos relevantes y confiables sobre la concentración de los contaminantes en agua (Andrade et al., 2016).

Aunque las técnicas analíticas poseen cierta selectividad y sensibilidad, se requiere concentrar los compuestos traza. Para ello, previo al análisis, se requiere una etapa de preparación de las muestras para su limpieza y preconcentración con el fin de favorecer la detección de los DE al eliminar compuestos que no son de interés o que pueden ser posibles interferencias, debido a que éstos pueden provocar una sobreestimación en la concentración del analito al extraer sustancias con características similares (Camel, 2003; Waters, 2021).

Entre las técnicas convencionales utilizadas en la caracterización química de muestras acuosas aplicadas para la extracción de los compuestos de interés destacan la extracción líquido-líquido (LLE) y la extracción en fase sólida (EFS) (Camel, 2003). La EFS presenta ciertas ventajas a diferencia de la LLE, tales como: altas recuperaciones de analitos, facilidad de automatización, compatibilidad con análisis cromatográficos y reducción en el consumo de disolventes orgánicos. Es un método de preparación de muestras que concentra y purifica los analitos presentes en una muestra acuosa en bajas concentraciones mediante sorción en una columna sólida desechable, seguido por la elución del analito con un disolvente adecuado para el análisis instrumental (por ejemplo, metanol, acetona, y/o diclorometano) (Kim et al., 2014; Thurman 1998). La purificación implica eliminar el analito de los compuestos interferentes y concentrarlo en un pequeño volumen de disolvente (Thurman 1998). La Figura 7 muestra los pasos primordiales para el proceso de la EFS.

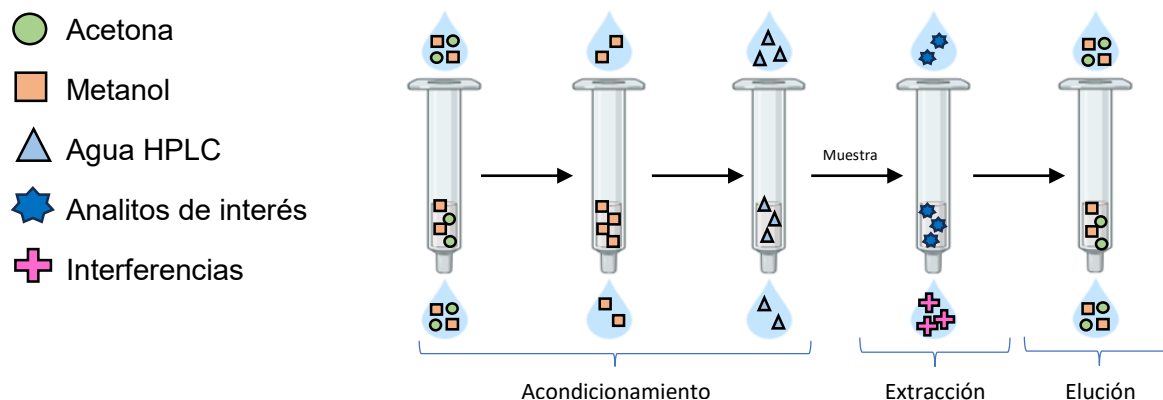


Figura 7. Procedimiento para la extracción en fase sólida (EFS).

Primeramente, el adsorbente de la fase sólida es condicionada (paso 1), es decir, se hace pasar un solvente o mezcla de ellos para solvatar los grupos funcionales que conforman el adsorbente. Después, se realiza la carga de la muestra junto con el analito en la columna (paso 2). Este mecanismo de retención incluye interacción van der Waals (también llamado no polar, hidrofóbico o fase reversa), fuerzas dipolo-dipolo e intercambio de cationes y aniones. Durante el paso de retención, el analito es concentrado en el adsorbente. Entre este paso y el paso siguiente se puede realizar un lavado con disolventes para eliminar interferentes sin romper las interacciones analito-adsorbente. Finalmente, el último paso consiste en eluir el analito del adsorbente a partir de disolventes o mezcla de estos para extraer el analito de la columna, interrumpiendo la interacción analito-adsorbente (Thurman 1998).

De acuerdo con la bibliografía, para la extracción de los DE se han utilizado distintos adsorbentes, especialmente los más comunes son los polímeros octadecilsilano (C18) (Salgueiro, 2015) y Oasis HLB (Andrade et al., 2016). Para la extracción de las muestras de agua, se utilizaron cartuchos de EFS en fase reversa C₁₈, debido a que hay evidencias de su empleo para los compuestos de interés (Calderón Moreno et al., 2019; Carli et al., 2022; Herrero et al., 2014)

2.5.2. Detección y cuantificación de DE mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

Dentro de las técnicas de análisis que permiten la detección de los DE, incluidos los compuestos por conocer en la presente investigación, se encuentra la cromatografía, debido a la eficiencia en

la resolución de muestras complejas, su utilización se ha incrementado considerablemente. Sin embargo, para su detección y cuantificación se necesita de un equipo analítico que sea apropiado para su determinación; los más comúnmente utilizados son la cromatografía de gases (CG) y la cromatografía de líquidos (LC). Estas técnicas pueden presentar problemas con compuestos que presenten el mismo comportamiento implicando resultados erróneos. Por ende, estas técnicas de análisis cualitativo se pueden combinar con otras para obtener una mejor identificación al ser acopladas a un espectrómetro de masas (MS), dando lugar al CG-MS y LC-MS. Estas últimas poseen una mayor sensibilidad y una rápida respuesta (Salgueiro, 2015). Aunque, entre estas dos técnicas, la cromatografía de gases presenta una mejor separación de compuestos (Helenkár et al. 2010; Ronderos, 2022).

En esta investigación, se utilizó la GC-MS, la cual ha sido ampliamente utilizada en distintas aplicaciones que pueden ser categorizadas en distintos grupos, tales como comida, sabores, fragancias, petróleo, químicos, biológicos, médicos, incluyendo análisis ambientales (Olguín et al., 2004); esto debido a su sensibilidad para separar compuestos orgánicos de acuerdo a sus volatilidades, resultando información cualitativa y cuantitativa de los compuestos de interés en una muestra, entre ellos su posición, altura y anchura de los picos cromatográficos (López Murillo, 2013; Olguín et al., 2004). El CG está constituido por diferentes componentes: una fase móvil, puerto de inyección, horno de la columna, columnas, fase estacionaria, detector y el sistema de registro de datos (Olguín et al., 2004).

Para su análisis, las muestras son inyectadas (a través de jeringas especiales) por el puerto de inyección. Antes de pasar por la columna, el inyector es calentado hasta llegar a una temperatura superior del punto de ebullición del compuesto más volátil, con el fin de vaporizarla. Por otro lado, en el interior del horno se encuentra la fase estacionaria soportada sobre una columna capilar, la cual se enlaza al puerto de inyección y al detector con una temperatura programable (Olguín et al., 2010). La separación de la mezcla es separada entre dos fases (móvil y estacionaria) de acuerdo con su retención selectiva o diferencias de partición, resultando una separación en tiempo y espacio, es decir, aquellos compuestos que son afines o presentan mayor afinidad a la fase estacionaria de la columna se moverán lentamente, mientras que, los compuestos que poseen menor afinidad se moverán rápidamente, a través de este proceso de movilidad de los compuestos se obtendrá el tiempo de retención para cada uno de los compuestos analizados, por lo cual

desempeña un papel fundamental en la cromatografía. La fase móvil son generalmente gases inertes, tales como Argón o Nitrógeno (generalmente helio) y tiene la finalidad de transportar las moléculas a través de la columna (Olguín et al., 2004).

Se pueden emplear distintas técnicas de inyección para las columnas capilares a diferencia de las columnas empacadas, tales como la inyección “Split” y “Splitless”. Las muestras inyectadas en modo “splitless” son usualmente empleadas para este tipo de análisis para aumentar la sensibilidad de análisis trazas, por el hecho de que se inyecta la muestra completamente y se concentra en la columna para retener los solutos, lógicamente hay un aumento en la sensibilidad (Olguín et al., 2004).

Por otro lado, la MS proporciona una mayor sensibilidad y, por ende, un mayor potencial para la identificación prácticamente inequívoca para cada uno de los compuestos y a partir de esto, obtener un análisis cuantitativo, detectando concentraciones del orden de ppm o ppb; además de proporcionar patrones de fragmentación específicos de cada molécula. Este último se genera a partir de una ionización de la muestra una vez inyectada. El sistema de ionización más usual es el impacto electrónico, el cual tiene como fin bombardear las moléculas con electrones a 70 eV para provocar la emisión de un electrón de las moléculas y, en consecuencia, formar iones moleculares y iones fragmento (Gutierrez y Droguet, 2022). De acuerdo con McLafferty & Tureček (1993), el proceso de fragmentación de iones moleculares a iones fragmento en la ionización por impacto electrónico ocurre debido a la alta energía que los iones moleculares adquieren durante la ionización. Esta energía adicional desestabiliza los enlaces químicos, provocando su ruptura y generando iones fragmento más pequeños. Una vez ionizadas las moléculas, estas se aceleran y conducen a través de campos eléctricos o magnéticos a través del cuadrupolo, siendo separados de acuerdo con su relación masa/carga (m/z). Estos fragmentos permiten identificar y analizar compuestos mediante la espectrometría de masas, ya que poseen una relación masa/carga (m/z) característica que facilita su detección.

No obstante a lo anterior, la CG-MS presenta ciertas limitaciones, ya sólo es para aquellos que poseen ciertas características, tales como compuestos volátiles y/o semivolátiles con pesos moleculares menores que 1000g/mol, que sean estables a la temperatura de inyección y que poseen baja polaridad (Martínez et al., 2004; Salgueiro, 2015). Es por ello, que las muestras se deben someter a una etapa de derivatización, con el fin de obtener una mejor separación entre cada uno

de los compuestos, permitiendo además una mejor resolución de picos y sensibilidad (Salgueiro, 2015). Uno de los agentes adecuados y más frecuentemente reportados para la derivatización de los compuestos de interés es el N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida + trimetilclorosilano (BSTFA + TMCS, 99:1) (López Velázquez, 2021; Ronderos, 2022). Esta alteración permitirá obtener una mejor separación de los compuestos, obteniendo una mejor resolución en los picos y un incremento en su sensibilidad.

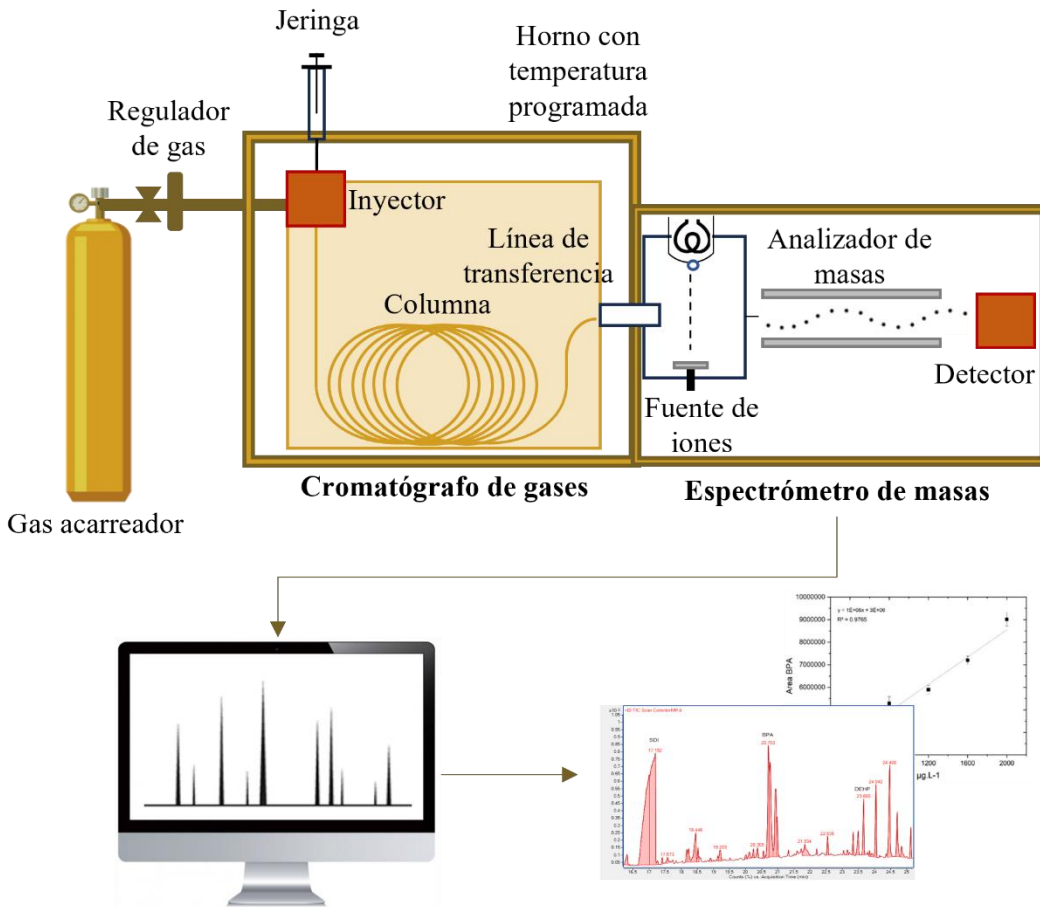


Figura 8. Representación del Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas (GC-MS).

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Área de estudio

El río Santa Catarina se localiza al noreste de la República Mexicana en la parte occidental del estado de Nuevo León, en los municipios de San Pedro Garza, García, Guadalupe, Juárez, Monterrey, San Nicolás de los Garza y Santa Catarina, entre otros, los cuales conforman la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM) (INEGI, 2001). El área de estudio cuenta con una extensión con más de 30 km, iniciando al suroeste de la Huasteca, pasando a través de los municipios de Santa Catarina, San Pedro Garza García, Monterrey y culminando en el municipio de Guadalupe.

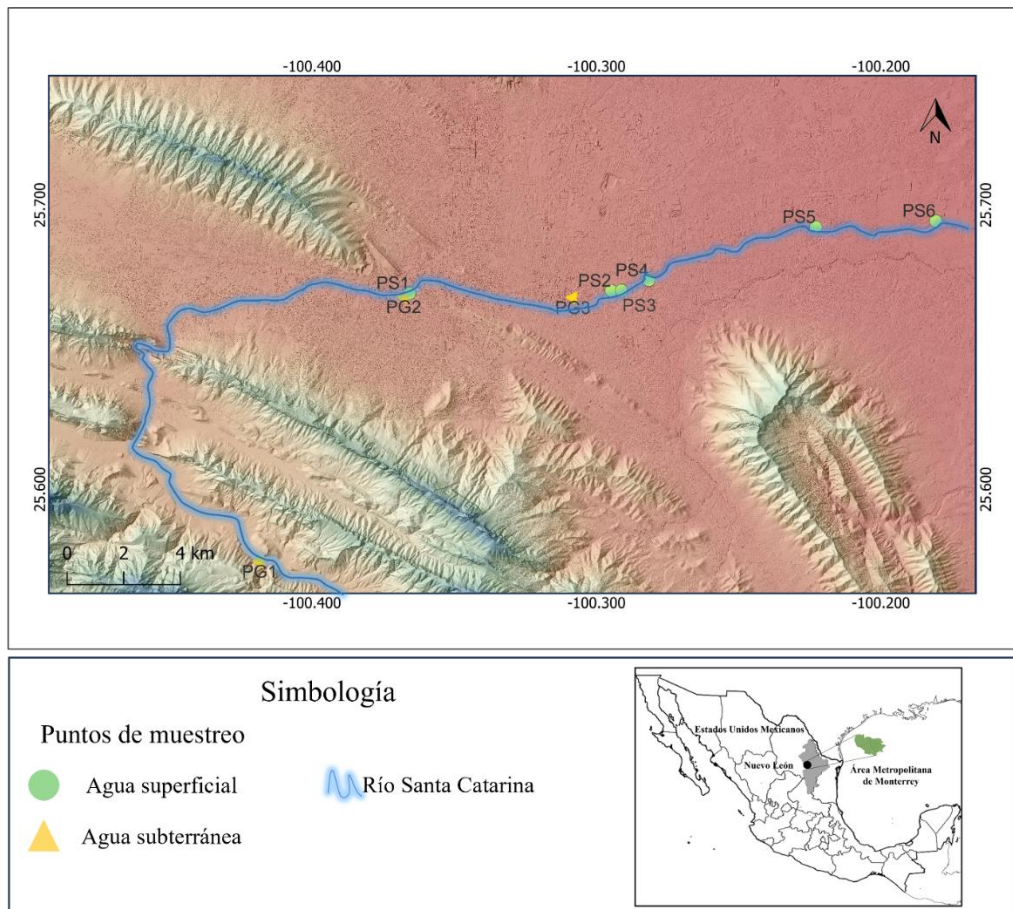


Figura 9. Mapa de ubicación de los puntos de muestreo de agua superficial y subterránea.

La ZMM presenta predominantemente un clima seco y semiseco, abarcando los municipios de Santa Catarina, San Pedro Garza García y San Nicolás de los Garza y, por otro lado, Monterrey y Guadalupe, respectivamente (INEGI, 2017). Para realizar el análisis de las precipitaciones en el área de estudio y sus alrededores se recopilaron los datos a partir de un estudio histórico desde 1960 a 2019 y la precipitación promedio media en los últimos años, tal como se detallan en la Tabla 2.

Tabla 1. Precipitaciones mensuales promedio en el período 1960-2019, 2022 y 2023 (CONAGUA, 2022; CONAGUA, 2023)

Precipitación media de 1960-2019, Nuevo León												
Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Promedio (mm)	20.7	17.3	22.8	39.6	63.7	72.2	61.3	80.2	150.6	64.1	22.9	19.5
Precipitación media 2022, Nuevo León												
Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Promedio (mm)	15.7	8.5	0.3	29.4	27.8	29.3	10.2	81.1	132.9	34.2	26.9	4.4
Precipitación media 2023, Nuevo León												
Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Promedio (mm)	2.2	1.2	23.0	50.5	103.5	15.3	34.2	21.1	31.9	69.3	92.1	-

De acuerdo con los datos registrados, enero, febrero y marzo han sido históricamente los meses con las precipitaciones más bajas. Por otro lado, agosto y septiembre muestran una precipitación en aumento (CONAGUA, 2022; CONAGUA, 2023). Aunque, en el periodo de 2023 esta tendencia cambió, presentándose una mayor precipitación en noviembre. La precipitación media anual es de 400.7 mm en el 2022 (CONAGUA, 2022). En la Figura 10, se presenta a detalle el comportamiento de las precipitaciones registradas.

Por otra parte, las temperaturas medias en el estado para el año 2022 y 2023 se muestran en la Tabla 3 y Figura 11. De acuerdo con el registro de las temperaturas medias mensuales del estado de Nuevo León, oscilan en un intervalo de 13.6 a 29.1 y 17.6 a 30.1, respectivamente. La temperatura más baja corresponde al mes de enero, mientras que la más alta pertenece al mes de julio. Se observa una gran variación con respecto a las temperaturas medias mensuales entre estos

años. Al comparar las temperaturas medias en Nuevo León entre 2022 y 2023, se observó un aumento significativo en la mayoría de los meses. Los mayores incrementos ocurrieron en enero, febrero y septiembre, con un gradiente de 4°C. En contraste, abril y mayo mostraron disminuciones, siendo mayo el más notable con 3.0°C. En general, 2023 registró temperaturas más elevadas que 2022, con algunos descensos puntuales, lo que sugiere variaciones importantes en el clima.

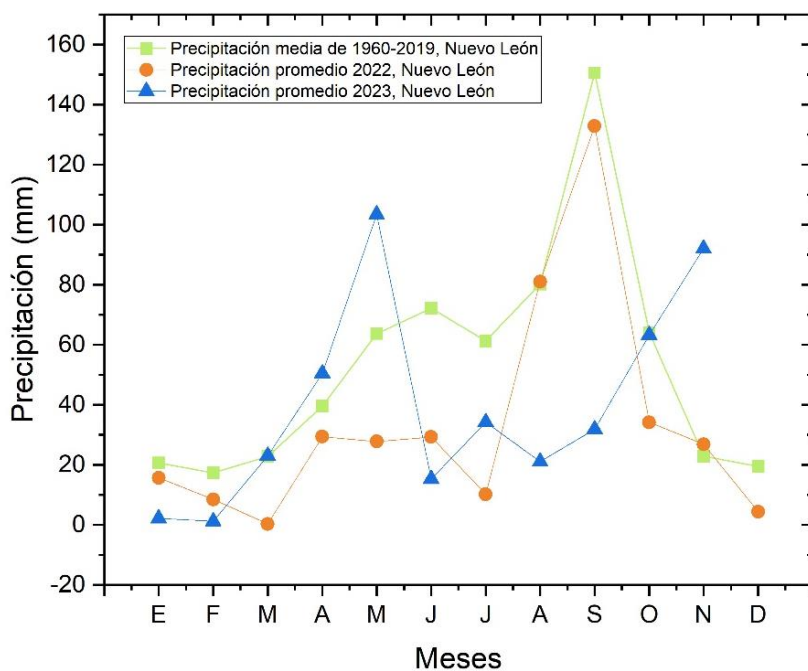


Figura 10. Gráfica de distribución de precipitación mensual promedio en el periodo 1960-2019, 2022 y 2023 (CONAGUA, Registro mensual de precipitación pluvial en mm, inédito).

Tabla 2 Temperatura media promedio en el estado de Nuevo León año 2022 y 2023 (CONAGUA, 2022; CONAGUA, 2023).

Temperatura media promedio a nivel estatal 2022, Nuevo León												
Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Temperatura (°C)	13.6	14.4	19.1	24.9	28.1	28.4	29.1	28.7	25.1	21.6	18.4	16.0
Temperatura media promedio a nivel estatal 2023, Nuevo León												
Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Temperatura (°C)	17.6	18.4	22.3	23.6	25.1	29.7	30.1	30.1	29.2	24.1	18.1	-

Asimismo, la ZMM cuenta con una alta concentración poblacional de 5,341,171 habitantes (INEGI, 2020), y reconocida además por ser una de las zonas industriales más importantes

(Ramírez Gallegos, 2017); por lo que han contribuido altamente al uso excesivo y a la emisión de contaminantes al ambiente, entre ellos los DE, los cuales pueden ser dispuestos en los cuerpos de agua. Es por esto, que el río Santa Catarina está expuesto a descargas predominantemente industriales y domésticas, uniéndose más adelante con el cauce del Río San Juan, el cual es el principal abastecedor de la Presa el Cuchillo, siendo éste, a su vez, la principal fuente de agua superficial para el suministro de agua en la ZMM (López Velázquez, 2021; Martínez Quiroga, 2018).

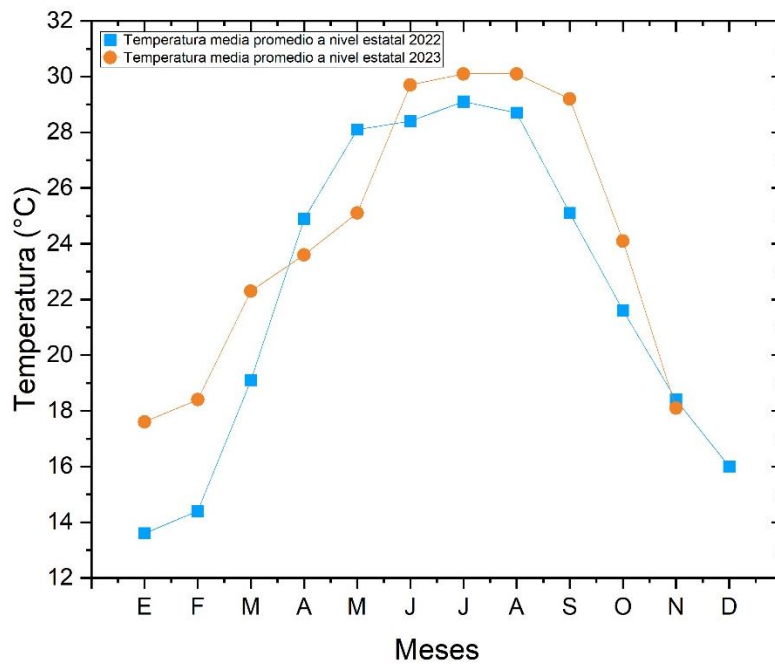


Figura 11 Gráfica de distribución de temperatura media mensual para el año 2022 y 2023 en el estado de Nuevo León (CONAGUA, 2022; CONAGUA, 2023).

3.2. Materiales y métodos

3.2.1 Reactivos

Los estándares analíticos BPA ($\geq 99\%$), BSA ($\geq 98\%$) y DEHP ($\geq 99\%$) se obtuvieron de Sigma-Aldrich, mientras que para la derivatización se utilizó BSTFA+TMCS (99:1) y piridina ($\geq 99\%$) de la misma marca.

Los disolventes metanol ($\geq 99.9\%$) y acetona ($\geq 99.9\%$) y agua empleados para la preparación de los estándares y muestras fueron grado HPLC adquiridos de la marca Sigma-Aldrich y Fermont, respectivamente.

Para la extracción de las muestras de agua, se emplearon cartuchos de EFS de 500 mg marca Chromabond (Macherey-Nagel) empacados en tubos de 6 mL y compuestos por sílica modificada con octadecilos (C18, encapsado).

3.2.2. Muestreo de agua

De acuerdo con los registros de precipitación dentro del área de estudio, se propusieron dos campañas de muestreo para su recolección: temporada de estiaje (marzo 2022-abril 2023) y temporada de lluvia (septiembre 2022-noviembre 2023) durante 2 años. Aunque la mayor parte del agua residual municipal del área conurbada de Monterrey, N.L. se envía para su tratamiento a diversas plantas de tratamiento, como la de “Dulces Nombres”, se realizó un recorrido lo largo del cauce del río Santa Catarina, el cual permitió sobre la base de este seleccionar nueve puntos de muestreo en las que se realizan descargas de agua no controladas. Seis puntos corresponden a puntos de agua superficial (descargas o río) y los tres restantes corresponden a pozos de agua del servicio público municipal (Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey).

La Tabla 4 señala las generalidades de cada uno de los puntos de muestreo y la Tabla 5, la localización espacial a lo largo del río Santa Catarina.

Tabla 3. Datos generales de los puntos de muestreo de agua superficial y subterránea.

Clave de muestreo	Nombre	Tipo	Coordenadas		Descripción
			Este	Norte	
PS1	Colector San Pedro	Superficial	362940	2839734	Descarga residual
PS2	IMSS		370055	2839759	Descarga residual
PS3	TEC		370418	2839772	Descarga residual
PS4	Parque fundidora-España		371383	2840156	Río
PS5	Hospital Materno Infantil		377295	2842169	Descarga
PS6	Tiradero Municipal Guadalupe		381528	2842375	Río
PG1	Huasteca	Subterránea	357538	2829341	Pozo
PG2	Mira Valle		362729	2839593	Pozo
PG3	Metrorrey		368698	2839501	Pozo

La selección de los puntos de muestreo para el análisis de COE a lo largo del río Santa Catarina se realizó de acuerdo con la ubicación de descargas de agua que pudiesen ser considerados como sitios con un potencial de contaminación, el tipo de descarga, la facilidad de acceso y su distribución geográfica en la zona de estudio. Por otro lado, para la selección de los pozos de agua para el muestreo de agua subterránea, localizados en la periferia del río Santa Catarina, se obtuvo para adquirir información sobre la calidad del agua potable para el consumo humano con la que se abastece la población de la ZMM.

Tabla 4. Vista general de sitios de muestreo



Clave: PS1
Nombre: Colector San Pedro
Clasificación: Agua superficial



Clave: PS2
Nombre: IMSS
Clasificación: Agua superficial



Clave: PS3
Nombre: TEC
Clasificación: Agua superficial



Clave: PS4
Nombre: P. Fundidora-España
Clasificación: Agua superficial



Clave: PS5
Nombre: H, Materno Infantil
Clasificación: Agua superficial



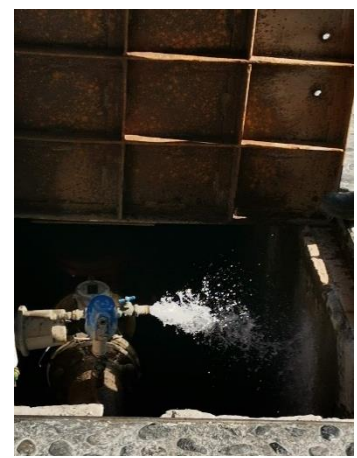
Clave: PS6
Nombre: T. Municipal Gpe.
Clasificación: Agua superficial



Clave: PG1
Nombre: Huasteca
Clasificación: Agua subterránea



Clave: PG2
Nombre: Mira valle
Clasificación: Agua subterránea



Clave: PG3
Nombre: Macroplaza
Clasificación: Agua subterránea

3.2.2.1. Toma y preservación de muestras de agua

Previo al muestreo de agua, los frascos de vidrio se lavaron con abundante agua común y jabón. Posteriormente, se impregnaron con acetona grado HPLC y se calentaron en la estufa a 150°C durante 3 horas, tapados con papel aluminio, con el fin de eliminar posibles interferencias. El método a seguido para la toma de muestras se basó en la norma oficial NOM-001-SEMARNAT-202, la cual asegura que la muestra es representativa de la fuente cuya calidad se desea evaluar, con las condiciones o características que se encuentren en el punto de muestreo, además de que deben cumplir el volumen necesario para realizar las determinaciones correspondientes.



Figura 12. Toma y preservación de muestras de agua para análisis en laboratorio: a) Recolección de muestras, b) Preservación de muestras y c) Identificación de muestras.

Para cada época se recolectó una muestra puntual (2L) en cada punto de muestreo en dos recipientes de 1L. Para el caso de las muestras en aguas superficiales, se tomaron en un área de flujo turbulento; y, por otro lado, para las muestras tomadas de pozos, se dejó correr el agua durante cierto tiempo antes de recolectar la muestra, procurando la eliminación de burbujas, y enjuagando los frascos previamente y repetidas veces, de acuerdo con la NOM-014-SSA1-1993. A uno de los frascos se le añadieron cinco gotas de ácido sulfúrico, con el fin de inhibir bacterias para que no interfirieran en el análisis (Figura 13). De manera simultánea, para cada una de las muestras recolectadas se realizó el etiquetado con datos de identificación de la muestra y datos generales, tales como fecha, nombre, número de muestra, etc. Para su preservación, se almacenaron en botellas de vidrio color ámbar, en hieleras de plástico, a 4°C. Una vez transportadas al laboratorio, éstas fueron colocadas en refrigeración a 4°C, hasta su análisis.



Figura 13. a) Toma de muestra en área de flujo turbulento, b) Toma de muestra de agua subterránea de acuerdo a su respectiva norma, c) Adición de ácido en la muestra y d) Bitácora de identificación de la muestra.

3.3. Determinación de parámetros fisicoquímicos

Para cada punto de muestreo se realizaron diferentes determinaciones fisicoquímicas *in-situ* y en el laboratorio, con la finalidad de conocer la naturaleza del agua y evaluar su calidad como resultado de la posible afectación de la actividad antropogénica. Cabe mencionar que se realizaron cuatro mediciones durante dos años.

Dentro de las determinaciones *in-situ* se encuentra potencial de Hidrógeno (pH) y temperatura, y, por otro lado, en el laboratorio se estuvieron realizando los análisis de sólidos totales (ST), nitratos (NO_3^-), fosfatos (PO_4^{3-}), y sulfatos (SO_4^{2-}).

Para este análisis, fueron considerados 9 puntos estratégicos que se tienen sobre el lecho del río Santa Catarina.

La Tabla 6, muestra los parámetros realizados para cada muestra tomando en cuenta el equipo y el método establecido en las normas mencionadas.

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos evaluados en muestras de agua, métodos de determinación y Normas Oficiales Mexicanas. Vigentes.

Parámetro	Método	Norma
pH y temperatura	Potenciómetro	NMX-AA-008-SCFI-2016
Sólidos totales (ST)	Gravimétrico	NMX-AA-034-SCFI-2015
Fosfatos (PO_4^{3-})	Espectrofotométrico	NMX-AA-029-SCFI-2001
Nitratos (NO_3^-)	Espectrofotométrico	NMX-AA-079-SCFI-2001
Sulfatos (SO_4^{2-})	Espectrofotométrico	NMX-AA-074-SCFI-2014
DE	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de gases.	No aplica

3.3.1 Temperatura y pH

La evaluación de la temperatura y el pH es esencial para comprender aspectos clave de la calidad del agua, debido a que ambos parámetros influyen directamente en el comportamiento de los contaminantes y del suelo. Pueden llegar a influir en la solubilidad de sustancias químicas y su capacidad de dispersarse en el agua. También, la medición de la temperatura proporciona información crucial sobre las propiedades físicas y químicas del agua y los resultados se reportan en unidades de °C. Por otro lado, de acuerdo con Zamora (2009), es un indicador de acidez o alcalinidad de una determinada muestra, es una medida de la actividad del potencial de iones de hidrógeno (H^+).

La temperatura y el pH de cada punto de muestreo se estuvo midiendo *in-situ*, empleando un termómetro y un potenciómetro con su electrodo correspondiente marca HORIBA-LAQUA act.

(Figura 14), tomando como referencia la NMX-008-SCFI-2016. Previo a la medición de pH, el potenciómetro se calibró utilizando soluciones estándar.



Figura 14. Determinación de pH en muestras de agua empleando un potenciómetro marca HORIBA-LAQUA Act.

3.3.2. ST

La determinación de ST se realizó en cada una de las muestras, tanto de agua superficial como de agua subterránea a partir de la NMX-AA-034-SCFI-2015. Esta medición se basa en el residuo que se mantiene en la cápsula después de evaporar y secar una muestra a una temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A continuación, se menciona el procedimiento previo para la determinación de ST.

Preparación de crisoles:

1. Lavar correctamente con agua destilada.
2. Introducir los crisoles en la estufa a una temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos con el fin de eliminar toda la humedad.

3. Dejar enfriar en el desecador durante 20 minutos.
4. Pesar el crisol en la balanza y registrar el peso.
5. Repetir el procedimiento horno- desecador hasta obtener una diferencia ≤ 0.0005 g en dos pesadas consecutivas.

Procedimiento experimental:

Para la medición de ST, previamente las muestras se mantuvieron a una temperatura ambiente y se agitaron para homogenizarse; asimismo cada crisol fue rotulado. Posteriormente, con ayuda de una probeta graduada, se tomó una alícuota de 20 mL de cada una de las muestras de agua, y cada una fue depositada en su crisol correspondiente puesta previamente a masa constante. Una vez depositada la muestra en el crisol, se realizaron tres lavados con agua destilada en las paredes de la probeta para eliminar posibles remanentes. Luego, los crisoles fueron llevados a sequedad en la estufa marca Thermo SCIENTIFIC™ a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas. Una vez transcurridas las 12 horas, tiempo en el cual se volatilizó la muestra, se procedió a colocar los crisoles en el desecador durante un lapso de 20 minutos. A continuación, se pesó cada uno de los crisoles en la balanza analítica marca OHAUS™ (Figura 15). Una vez registrada la primera medición, se trasladaron nuevamente al horno a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos y de nueva cuenta se volvieron a pesar. El procedimiento horno-desecador es necesario repetirlo hasta tener dos registros con un intervalo de error de ≤ 0.0005 g. Finalmente se realizan los cálculos correspondientes.

Cálculos:

$$ST = \frac{(m_1 - m)}{V} \times 1\,000\,000$$

Donde:

ST=Sólidos totales (mg L^{-1}).

m_1 = Masa del crisol con el residuo, después de la evaporación (g)

m_3 =Masa del crisol vacía en peso constante (g)

V= Volumen de la muestra en mL.

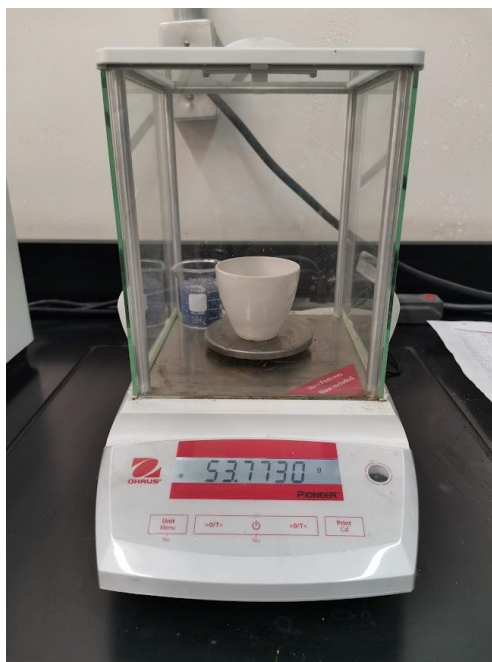


Figura 15. Registro de peso de crisoles empleando una balanza analítica, marca OHAUS.

3.3.3 PO₄³⁻

La determinación de Fósforo en las muestras de agua se realizó en base a la NMX-AA-029-SCFI-2001, empleando el método vanadomolibdofosfórico.

Curva de calibración

Primeramente, se determinó el intervalo de trabajo. Se tomaron las siguientes alícuotas (mL) de la solución madre de fosfato: 1, 2, 3, 4 y 5. Seguidamente, con ayuda de un matraz volumétrico se aforaron a 50 mL con agua destilada. Una vez aforadas las disoluciones, se dejaron reposar durante 10 minutos. Finalmente, se pudieron leer en el espectrofotómetro UV-vis marca PerkinElmer®.

Análisis de muestras

Se tomó una alícuota de 25 mL de cada muestra de agua y a cada una se le adicionó un volumen de 10 mL de la disolución vanado-molibdato. Posteriormente, se aforó en un matraz volumétrico a 50 mL con agua destilada y se dejó reposar durante un lapso de 10 minutos, tal como se muestra en la Figura 16. Por último, una vez transcurrido el tiempo, se leyeron en el espectrofotómetro UV-vis marca PerkinElmer®.

Cálculos

$$y = mx + b$$

Donde:

m= Pendiente

b=Ordenada en el origen

y= Absorbancia

X= Concentración (mg P/L).



Figura 16. Procedimiento para curva de calibración de fosfatos.

3.3.4. NO₃⁻

El nitrato es una de las formas de Nitrógeno de gran interés que se presenta en aguas naturales, residuales y tratadas. Una concentración alta de nitratos es indicio de una mayor mineralización de compuestos nitrogenados. Para su determinación se tomó como base la NMX-AA-079-SCFI-2001.

Curva de calibración

Primeramente, se tomaron las siguientes alícuotas (mL) de la disolución intermedia de N-NO_3^- : 1, 2, 4, 7 y 10, y se aforó con 10 mL de agua destilada. Dichas alícuotas fueron depositadas en tubos de vidrio rotulados.

Los tubos se situaron en una gradilla y se colocaron en un recipiente con agua fría (cubriendo la mitad de la altura de los tubos). Posteriormente, se añadieron 2 mL de cloruro de sodio a cada uno de los tubos y se mezclaron manualmente por 1 minuto.

Después, se añadieron 10 mL de ácido sulfúrico, se taparon los tubos y se mezclaron nuevamente por 1 minuto (es necesario que los tubos permanezcan siempre en la gradilla de baño frío, solamente sacar el tubo para mezclar).

A continuación, se adicionaron 0.5 mL del reactivo de brucina- ácido sulfúrico, se mezclaron manualmente y se mantuvieron en la gradilla. Seguidamente, la gradilla se retiró del baño de agua fría y se colocó en un recipiente en ebullición (previamente se calentó el agua en la plancha), y es necesario que cubra la mitad de la altura de los tubos. Se dejó la gradilla en el baño de agua en ebullición durante 20 minutos a temperatura constante.

Una vez transcurridos los 20 minutos, se retiró la gradilla y se volvió a colocar en el baño de agua fría. Finalmente, al alcanzar la temperatura ambiente, se procedió a leer cada muestra en el espectrofotómetro UV-vis marca PerkinElmer®.

Análisis de muestra

Se tomó una alícuota de 10 mL de cada muestra de agua, la cual fue dispuesta en tubos de vidrio previamente rotulados. Cada uno de los tubos se colocaron en la gradilla, en un baño de agua fría, cubriendo la mitad de los tubos.

Posteriormente, se adicionaron 2 mL de cloruro de Sodio a cada tubo, se taparon y mezclaron durante 1 minuto manualmente. Después, se agregaron 10 mL de ácido sulfúrico a cada tubo, se

taparon y mezclaron manualmente durante 1 minuto (es necesario que los tubos permanezcan siempre en la gradilla de baño frío, solamente sacar el tubo para mezclar).

A continuación, se añadieron 0.5 mL del reactivo de brucina- ácido sulfanílico, se mezclaron manualmente y se volvieron a colocar en la gradilla. Posteriormente, se retiró la gradilla del baño de agua fría y se colocó en un recipiente en ebullición (previamente se calentó el agua en la plancha), cubriendo la mitad de la altura de los tubos.

La gradilla se dejó 20 minutos en el baño de agua en ebullición, manteniéndose a temperatura constante. Una vez transcurrido ese periodo, se retiró del baño de agua caliente y se colocó en el baño de agua fría, nuevamente. Al alcanzar las muestras la temperatura ambiente, se leyeron en el espectrofotómetro UV-vis marca PerkinElmer.

Cálculos:

$$y = mx + b$$

Donde:

m= Pendiente

b=Ordenada en el origen

y= Absorbancia

X= Concentración (mg N-NO₃⁻/L).

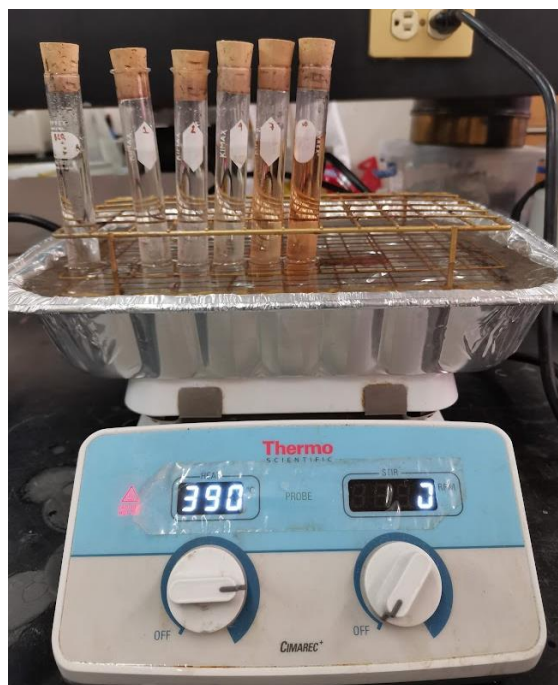


Figura 17. Análisis de nitratos en muestras de agua superficial y subterránea

3.3.5. SO_4^{2-}

Para la determinación de SO_4^{2-} se tomó como base la NMX-074-SCFI-2014. Los iones sulfato, son muy frecuentes en las aguas naturales, debido al poder de disolución que tiene el agua sobre los minerales contenidos en la corteza terrestre, o por la oxidación de Azufre de la materia orgánica.

Curva de calibración

Para la realización de la curva de calibración, se prepararon distintas concentraciones. A partir de la disolución de SO_4^{2-} se tomaron las siguientes alícuotas (mL): 5, 10, 20, 30 y 40. Después, fueron aforadas con agua destilada en un matraz volumétrico de 100 mL previamente rotulados.

Ya aforadas las muestras, se traspasaron a vasos de precipitados para aplicar agitación (mediante agitadores magnéticos), y se adicionó 20 mL de disolución “BUFFER B” a cada muestra.

Una vez añadida la disolución “BUFFER B”, se añadió un agitador magnético a cada una de las muestras y con el apoyo de la parrilla de calentamiento se inició la agitación. Posteriormente, se añadió una cucharilla de cloruro de Bario a cada vaso de precipitado, y se mantuvo en agitación durante 1 minuto, a partir del momento en que se agregó.

Después de haber transcurrido 1 minuto, se dejaron reposar las muestras durante 5 minutos. Finalmente, se leyeron en el espectrofotómetro UV-vis marca PerkinElmer.

Cálculos

$$\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = [\alpha(\lambda) - \alpha] / b$$

b = pendiente

α = ordenada al origen

$\alpha(\lambda)$ = absorbancia del ion sulfato a la longitud de onda λ , y

$\gamma(\text{SO}_4^{2-})$ = concentración de masa del ion sulfato expresada en mg/L de SO_4^{2-}

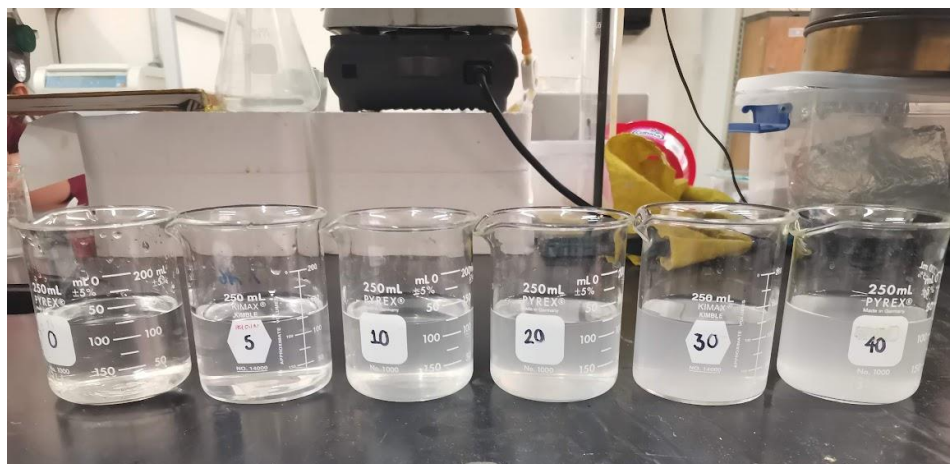


Figura 18. Soluciones de diferente concentración para elaborar la curva de calibración de sulfatos.

3.4 Calibración del equipo cromatográfico

3.4.1. Preparación de disoluciones

Para las preparaciones de las soluciones, individualmente se pesaron 0.1 mg de cada estándar (BPA, DEHP, BSA), y se disolvieron por separado en 10 mL de acetona HPLC manteniéndolo en agitación durante una hora. A partir de esta solución, se prepararon las soluciones madre, se añadieron a un matraz para preparar soluciones de 200 ng/mL en acetona, para cada uno de los compuestos.

La calibración del equipo cromatográfico se realizará por medio de la inyección de seis concentraciones diferentes de los estándares, a partir de la solución madre de cada compuesto (Véase Tabla 7). Los niveles de concentración empleados para BPA y BSA son: 0, 10, 30, 50, 70, 100; mientras que para DEHP fueron: 0, 40, 80, 120, 160 y 200 ng/mL. Cada una de las disoluciones, con excepción del blanco, contenían alguno de los compuestos de interés.

Tabla 6. Niveles de concentración utilizados para la calibración del equipo cromatográfico.

BPA-BSA		DEHP	
Nivel	Concentración (ng/L)	Nivel	Concentración (ng/L)
Blanco	0	Blanco	0
1	10	1	40
2	30	2	80
3	50	3	120
4	70	4	160
5	100	5	200

3.4.2. Linealidad e intervalo lineal

La linealidad de la respuesta analítica se evaluó mediante la gráfica de calibración para BPA, y se confirmó su validez a través del cálculo del coeficiente de correlación (r), a través del análisis de regresión lineal. Cuando $r=1$, se dice que se tiene una correlación positiva perfecta, ya que todos los valores o datos se encuentran exactamente sobre la línea de pendiente positiva, por otro lado, cuando no hay correlación entre x e y el valor de r es cero o que no están linealmente relacionados (Miller y Miller 2002).

Para determinar si r es realmente significativo, de acuerdo con el número de datos utilizados en el cálculo, se calculó el valor de *t-Student* (ecuación 1), utilizando un nivel de confianza de 95%.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Donde:

t= Estadístico de Student

n= niveles de concentración en la recta de calibración

r= coeficiente de correlación obtenido mediante regresión lineal.

En este caso, la hipótesis nula se refiere a que no existe correlación significativa entre las variables, es decir, la concentración y la respuesta analítica para cada estándar analizado. Por lo tanto.

H₀: la correlación entre las variables no es significativa.

H₁: La correlación entre las variables es significativa

3.4.3. Preparación de las muestras

3.4.3.1. Acondicionamiento del material de laboratorio

Previo a la preparación de las muestras, el material de vidrio, tales como probetas, pipetas serológicas y vasos de precipitado, entre otros, se lavó con jabón, agua de red, agua destilada y posteriormente se enjuagó con acetona grado HPLC. Después se introdujo en la estufa (150 °C) durante 3 horas.

3.4.3.2. Método de Extracción en Fase Sólida (EFS)

Previo a la EFS, las muestras se pasaron a través de filtros 0.45 marca Sartours con el fin de eliminar la mayor parte de las partículas suspendidas que puedan influir con la extracción de los COE.

Una vez realizado lo anterior, el método para la extracción de los analitos se realizó con base en lo reportado por Ronderos Lara (2020). La fase estacionaria (cartuchos EFS) se acondicionó a gravedad con 6 mL de una mezcla de acetona-metanol (3:2), seguidos de 6 mL de metanol y 6 mL de agua grado HPLC.

Después, sin dejar secar el cartucho, se hicieron pasar 500 mL de la muestra de agua filtrada a través de los cartuchos a un flujo de 6 mL/min, aplicando vacío. Posteriormente, los cartuchos fueron lavados con 10 mL de agua destilada y secada durante 20 minutos, aplicando vacío. La elución de los analitos se realizó con 10 mL de la mezcla utilizada en la primera etapa del acondicionamiento. Los eluatos fueron concentrados a 0.5 mL mediante un baño de agua a 70°C. El remanente fue transferido a un vial de inyección para ser llevado a sequedad total bajo una corriente de N₂ (grado cromatográfico) y luego ser sometido a derivatización.

3.4.3.3. Derivatización

Una vez llevado a sequedad totalmente bajo la exposición de N₂, el remanente se resuspendió en 50 µL del agente derivatizante BSTFA + TMCS (99:1) + 50 µL de piridina. La reacción de derivatización se realizó a 70°C durante 35 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, los viales se mantuvieron a temperatura ambiente y se transfirieron a insertos de 100 µL en viales para su análisis por CG-MS.

3.4.4 Análisis de COE mediante GC-MS

Los análisis de las muestras de agua superficial y subterránea se analizaron por triplicado en un cromatógrafo de gases 7890B acoplado a un espectrómetro de masas 5977B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Para la separación de los analitos se utilizó una columna capilar HP-5MS (30 m x 0.25 mm, 0.25 µm) y como gas acarreador se utilizó Helio de alta pureza (99.9999%) a un flujo de 1 mL/min. La temperatura del inyector se ajustó a 280°C en modo *splitless* y el volumen de inyección fue de 1 µL. La rampa de temperatura de la columna inició en 70°C, manteniéndose durante 2 minutos, para después ir incrementando 10°C por minuto hasta llegar a 280°C. La ionización de las moléculas de cada uno de los compuestos se llevó a cabo mediante un impacto electrónico (IE) aplicando una energía de ionización de 70 eV. La identificación de las moléculas fue realizada con base en el modo SIM y la base de datos de Masshunter.

3.4.4.1. Identificación de los estándares (BPA, DEHP y BSA) mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

La identificación de los compuestos BPA, DEHP y BSA mediante CG-MS fue obtenida a través de la inyección individual de los estándares de interés, a partir de la solución madre (1000 ng/mL).

Después de la inyección, se obtuvo el tiempo de retención correspondiente de cada compuesto, así como su patrón de fragmentación en modo SCAN. De esta manera fueron seleccionados los iones (m/z) correspondientes de mayor abundancia para cada compuesto (Véase Tabla 8).

Posteriormente, los compuestos de interés contenidos en las muestras fueron identificados a través de los criterios: patrón de fragmentación en modo SIM y el tiempo de retención de cada compuesto.

Tabla 7. Parámetros relevantes en el análisis de los compuestos de interés.

Compuesto	Tiempo de retención (minutos)	Ion de cuantificación	Iones de confirmación
BPA-TMS	20.9	213	73, 228
DEHP-TMS	23.6	149	167, 279
BSA-TMS	16.8	77	141, 158

3.5 Análisis estadísticos de la relación entre la concentración de los COE (BPA, DEHP y BSA) en agua superficial y subterránea y parámetros fisicoquímicos

En este estudio, el coeficiente de correlación de Spearman es una medida estadística que evalúa la asociación entre dos conjuntos de datos; en este caso, los niveles de DE y los valores de los parámetros fisicoquímicos. Un coeficiente de correlación positivo indicaría que a medida que aumentan los niveles de concentración de DE, también aumentan los valores de los parámetros fisicoquímicos, mientras que un coeficiente negativo indicaría una relación inversa. Por otro lado, un coeficiente cercano a cero sugeriría una correlación débil o nula entre los dos conjuntos de datos. El análisis de correlación de Spearman puede ayudar a comprender mejor cómo los DE afectan y son afectados por las condiciones fisicoquímicas del agua, lo que puede ser fundamental para la gestión y protección de los recursos hídricos.

Con la finalidad de determinar posibles correlaciones entre la aparición y/o concentración de los compuestos de interés y los parámetros fisicoquímicos del agua tales como sólidos ST, PO_4^{3-} , NO_3^- y SO_4^{2-} en los puntos de muestreo, se utilizó el estadístico de correlación de Spearman a un nivel de probabilidad de $p \leq 0.05$.

El coeficiente de correlación de Spearman, también conocido como rho de Spearman, es una medida estadística no paramétrica que evalúa la relación entre dos variables, basados en rangos de los datos.

La interpretación de los datos que presentan una mayor correlación se determinó tomando en cuenta los intervalos de valoración presentados en la Tabla 9, variando de +1 a -1. (Sampieri et al., 2014).

Tabla 8 Coeficientes de correlación por rangos de Spearman

Rango de concentración	Interpretación
-1.00	Correlación negativa perfecta
-0.90 a -0.99	Correlación negativa muy fuerte
-0.75 a -0.89	Correlación negativa considerable
-0.50 a -0.74	Correlación negativa media
-0.25 a -0.49	Correlación negativa débil
-0.10 a -0.24	Correlación negativa muy débil
-0.09 a 0.09	No existe correlación entre las variables
+0.10 a +0.24	Correlación positiva muy débil
+0.24 a +0.49	Correlación positiva débil
+0.50 a +0.74	Correlación positiva media
+0.51 a +0.89	Correlación positiva considerable
+0.90 a +0.99	Correlación positiva muy fuerte
+1.00	Correlación positiva perfecta

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial y subterránea

4.1.1. pH

En la Figura 19, se presentan los resultados del pH obtenido de cada punto de muestreo de las campañas de estiaje y de lluvia del periodo de estudio. Para el primer periodo de estiaje (abril 2022) sólo se tomaron muestras en 3 puntos (PS1, PS4 y PS5) debido al problema de sequía que se viene presentando en los últimos años (Véase figura 19A). Los valores de pH oscilaron entre 6.9 y 5.8 para PS1 y PS5, mientras que para PS4 el valor disminuyó hasta 2.8. Los valores de pH mayores se encuentran entre el intervalo de pH característicos de aguas superficial que son controlados por la disolución de dióxido de Carbono atmosférico y por los iones carbonatos presentes en la fase sólida del lecho del río (Baird y Cann, 2024). Para el caso de la muestra PS4, el valor se asocia con una fuente de contaminación como una descarga no controlada.

En la segunda campaña de estiaje (febrero 2023), los valores del pH de todas las muestras superficiales (PS1, PS2, PS3, PS4, PS5 y PS6) mostraron un ligero aumento del pH (6.8 a 7.6) en dirección aguas abajo del río mismo que se asocian con los fenómenos ácido base presentes en la interacción atmósfera-roca-agua estiaje (Véase figura 19A). De la Fuente Solís, reportó valores de pH en agua superficial del río San Juan, entre 6.4 a 7.5 y lo asocia con suelos *castañozem* constituidos principalmente por caliche (De la Fuente Solís, 2020). Esta observación es consistente con el hecho de que el pH es controlado por el balance entre el dióxido de Carbono, los iones bicarbonato y carbonato, por lo tanto, estos valores reflejan la influencia de estos procesos químicos naturales en su regulación (Stumm & Morgan, 1996).

En la Figura 19B se muestran los resultados del pH en la primera campaña de la época de lluvia (septiembre 2022). Todos los puntos de muestreo (PS1, PS2, PS3, PS4 y PS5) presentaron pH en el intervalo de 6.8 a 7.7. Como ya se mencionó anteriormente, los valores de pH cercanos a 7 son

característicos de las aguas naturales. Sin embargo, la muestra PS3 presentó el mayor valor (≈ 7.7). Este comportamiento se asocia con la descarga de agua municipal no controlada que identifica este punto.

Debido al cambio climático, la segunda campaña de la época de lluvia presentó un desfase al mes de noviembre 2023. Los valores de pH estuvieron en el intervalo de 6.5 a 6.8 y la tendencia fue muy parecida al año anterior, como se presenta en la Figura 19B, ya que nuevamente se logra percibir un ligero incremento de pH en la muestra PS3.

En la Figura 19C y 19D se presentan los resultados de pH *in-situ* de las muestras de agua subterránea (PG1, PG2 y PG3), todas las muestras presentaron valor de pH entre 6.2 a 6.8. Para estas series de mediciones se destaca que los valores de pH de las 3 muestras fueron muy próximos entre sí en cada época de estudio (estiaje o lluvia), y la mayor diferencia del valor de pH en cada punto de muestreo se observó en la época de estiaje.

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, establece un intervalo de aceptación de 6.0 a 9.0 para el caso de descargas. Por lo cual, los valores obtenidos en el campo están dentro de los LMP. En lo que respecta a trabajos previos en la zona de estudio, Ramírez Gallegos (2017)., presentó valores de pH *in-situ* en un intervalo de 7.1 a 9, por lo que se asemeja a los valores obtenidos en el presente trabajo.

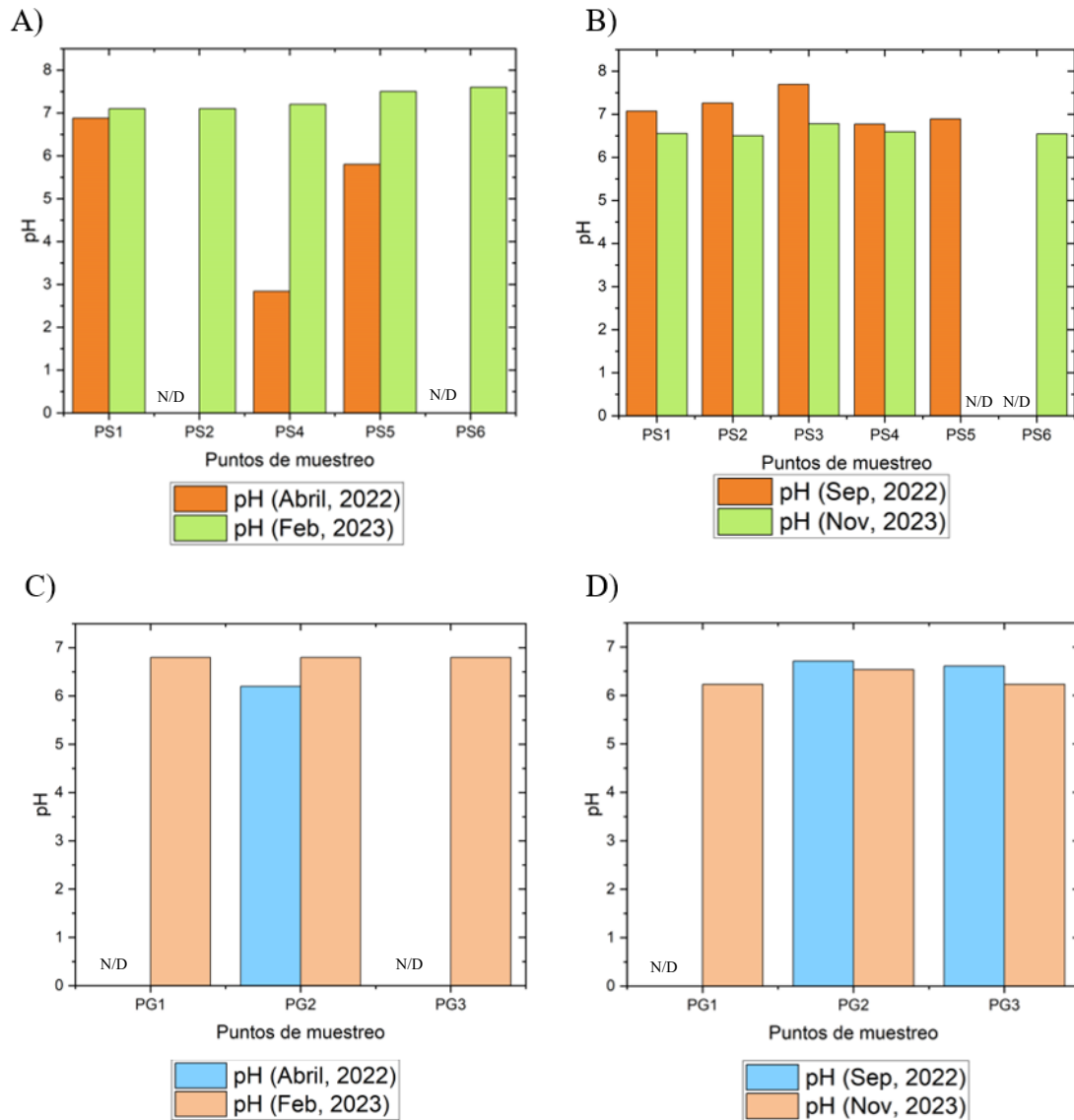


Figura 19. Resultados de pH (In-Situ) de los puntos de muestreo correspondientes a las cuatro campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).

4.1.2. Temperatura

Como parte de la caracterización física de las muestras de agua superficial, se midió la temperatura en cada uno de los puntos de muestreo correspondientes a las 4 campañas, tal como se muestra en la Figura 20. La medición *in-situ* de las muestras estudiadas (PS1, PS4 y PS5) durante la 1^{er} temporada de estiaje (véase Figura 20A), reportaron valores entre 20 a 22 °C (Temperatura ambiente de 24.9 °C (CONAGUA, 2022)). Mientras que, en la segunda temporada de estiaje toda

la serie de muestras (PS1, PS2, PS3, PS4, PS5 y PS6) reportaron valores entre 25 a 27 °C (Temperatura ambiente de 18.4 °C (CONAGUA, 2023)). Por lo tanto, la diferencia de la temperatura del agua en los puntos de muestreo y la temperatura ambiente en cada campaña fue en promedio 3.9 y 7.6° °C. La evaluación de las temperaturas del agua en los puntos de muestreo durante las dos temporadas de estiaje revela diferencias significativas en comparación con las temperaturas ambientales. Sin embargo, habrá que destacar que el punto PS4 fue el que reportó la mayor variación en la temperatura entre ambas campañas y esto podría explicarse porque este punto de muestreo corresponde a una descarga de agua de origen desconocido.

En la Figura 20B, se presentan los resultados *in-situ* de la temperatura en las muestras de agua superficiales (PS1, PS2, PS3, PS4 y PS5) durante la primera campaña de la época de lluvia (Temperatura ambiente 25 °C), revelando valores en el intervalo de 25 a 30°C. Para esta serie de experimentos, el gradiente de temperatura entre los diferentes puntos de muestro y la temperatura ambiente fue hasta 31 °C. Sin embargo, las mayores temperaturas corresponden a las muestras asociadas con descargas de aguas clandestinas (PS2, PS3 y PS4) mientras que la temperatura de las muestras de agua de río se mantuvo con menor variación a lo largo de la zona de estudio.

Para el caso de la segunda campaña de la época de lluvia, las temperaturas *in-situ* en 5 puntos de estudio revelaron valores entre 29 a 32°C (Véase figura 20B). Confirmando, que las muestras PS2, PS3 y PS4 presentaron las mayores temperaturas respecto a la primera campaña y se atribuye a que estas muestras se tomaron de descargas clandestinas. Es importante destacar que la temperatura del agua influye directamente en la cantidad de oxígeno disuelto que hay en ella. Cuando la temperatura del agua aumenta, su capacidad para retener oxígeno disminuye, lo que puede resultar niveles bajos de oxígeno para los organismos acuáticos. Además, temperaturas más altas aceleran el proceso de fotosíntesis en las plantas acuáticas, lo que significa que producen oxígeno más rápidamente. Sin embargo, esto puede conllevar a un aumento en la cantidad de materia orgánica cuando se descomponen. (De la Fuente Solís, A. M., 2021; Metalf y Eddy, 1995).

En lo que respecta a la temperatura *in-situ* de las muestras de agua de pozo para la época de estiaje (2 campaña, Figura 20C), el valor de la temperatura fue de 24°C para todos los casos. Mientras que en la época de lluvia (2 campaña, Figura 20D) este valor se incrementó de 30 a 32 °C para PG1, PG2, PG3, respectivamente. Sin embargo, habrá que destacar, que de acuerdo con las mediciones en campo (estiaje y lluvia) se pudo observar que la temperatura del agua en las

muestras PG2 y PG3 se observó un incremento de la temperatura del agua de 24 hasta 32 °C. Reflejando las mismas variaciones que se observan en la superficie terrestre.

De acuerdo con Custodio y Llamas (1996)., éstos señalan que la temperatura de las aguas subterráneas suele ser constante y refleja las condiciones ambientales. Sin embargo, las temperaturas más elevadas observadas en el en el último muestreo podrían estar influenciadas por la naturaleza de las rocas, ya que estas pueden transferir calor al agua. Asimismo, la profundidad de la capa acuífera tiene un efecto notable, con temperaturas que tienden a aumentar a medida que se descende. Además, la infiltración del agua de la superficie y los aportes de fuentes subterráneas pueden introducir temperaturas diferentes, alterando las condiciones térmicas del agua subterránea. Estas variaciones son significativas, ya que pueden impactar tanto la calidad del agua como la salud de los ecosistemas (Catalán, 1969).

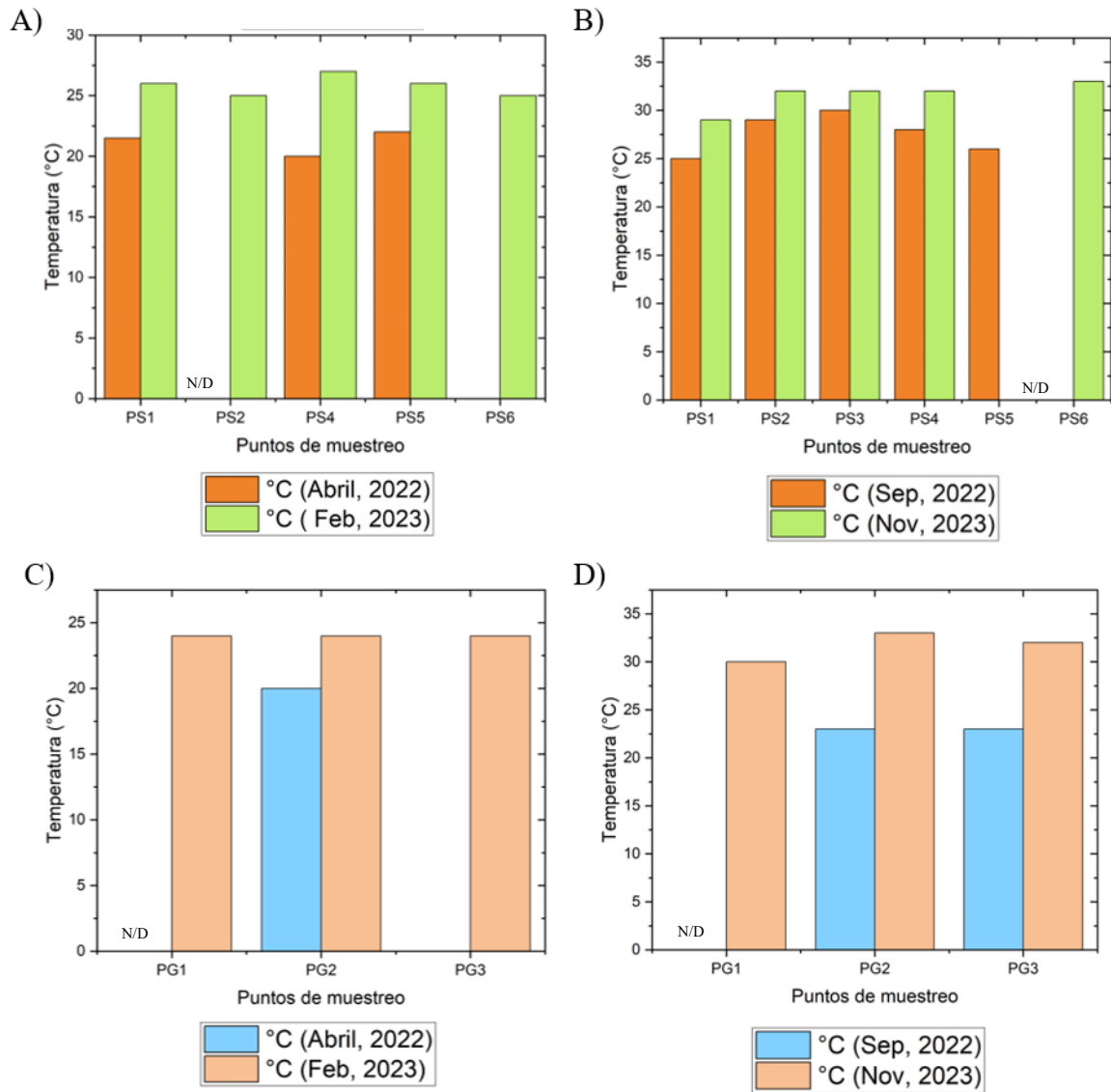


Figura 20. Resultados de temperatura (In-Situ) de los puntos de muestreo correspondientes a las cuatro campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).

4.1.3. ST

En la Figura 21, se presentan los resultados de sólidos totales para las muestras de agua superficial para las 4 campañas. En el caso de la primera campaña de época de estiaje, de acuerdo con los resultados de ST, la concentración para las muestras PS1, PS4 Y PS5 fue en el intervalo de 567 a 680 mg/L. Sin embargo, habrá que destacar que la concentración de ST se incrementó hasta 14% aguas debajo de PS1 (véase Figura 21A). Este comportamiento se podría asociar principalmente con trazas de materia orgánica y materia inorgánica en disolución. En la segunda campaña de la

época de estiaje para la misma serie de muestras de agua superficial (PS1, PS3, PS4, PS5 y PS6), el intervalo de concentración de ST fue 486 a 720 mg/L. Es importante recalcar que los valores de ST se encuentra en el mismo intervalo de concentración de la primera campaña, pero la concentración ST máximos y mínimos fue 11% mayor y menor. En consecuencia, este conjunto de datos confirmó que la concentración de ST aumento conforme el agua hace su recorrido con una perturbación en la muestra PS4, quien está asociada a descarga de agua clandestina (véase Figura 21A).

Para el caso del 1er muestreo en la época de lluvia de las muestras de agua superficial (PS1, PS2, PS3, PS4 y PS5), los resultados de los análisis gravimétricos confirmaron que la concentración de ST fue en el intervalo 440 a 1340 mg/L (véase Figura 21B). Destacando que las muestras PS1 (440 mg/L) y PS4 (1340 mg/L) fueron las que presentaron el mayor cambio en los valores de concentración respecto a la época de estiaje mientras que la variación de la concentración de ST de PS3(640 mg/L) y PS5 (715 mg/L) no fueron mayores a 80 mg/L. Retomando el punto PS4, el incremento de más del 100% de ST se podría asociar al escurrimiento superficial, no debemos olvidar que el punto de muestreo es posterior a una descarga y posiblemente contribuye con un arrastre de sedimentos y/o materia orgánica presentes en el suelo, contribuyendo así a una mayor concentración de ST en agua.

En la Figura 21C, se muestran los resultados de ST de agua subterránea de los puntos PG1, PG2 y PG3. La concentración de ST estuvo en el intervalo de 190 a 570 mg/L para todas las muestras en ambas campañas de estiaje. Destacando que los 2 puntos que se localizan en la zona metropolitana fueron los que estuvieron más cercanos al límite superior. Finalmente, durante la época de lluvia, los resultados de ST para las muestras PG2 y PG3 se mantuvieron en el intervalo de 450 – 570 mg/L (Figura 21D). Por lo tanto, se observó una distribución constante de ST respecto a la época de estiaje. Una posible explicación de este resultado se puede atribuir a la homogeneidad de las características físicas del acuífero (porosidad, permeabilidad), sin embargo, es importante destacar que las condiciones climáticas son muy similares.

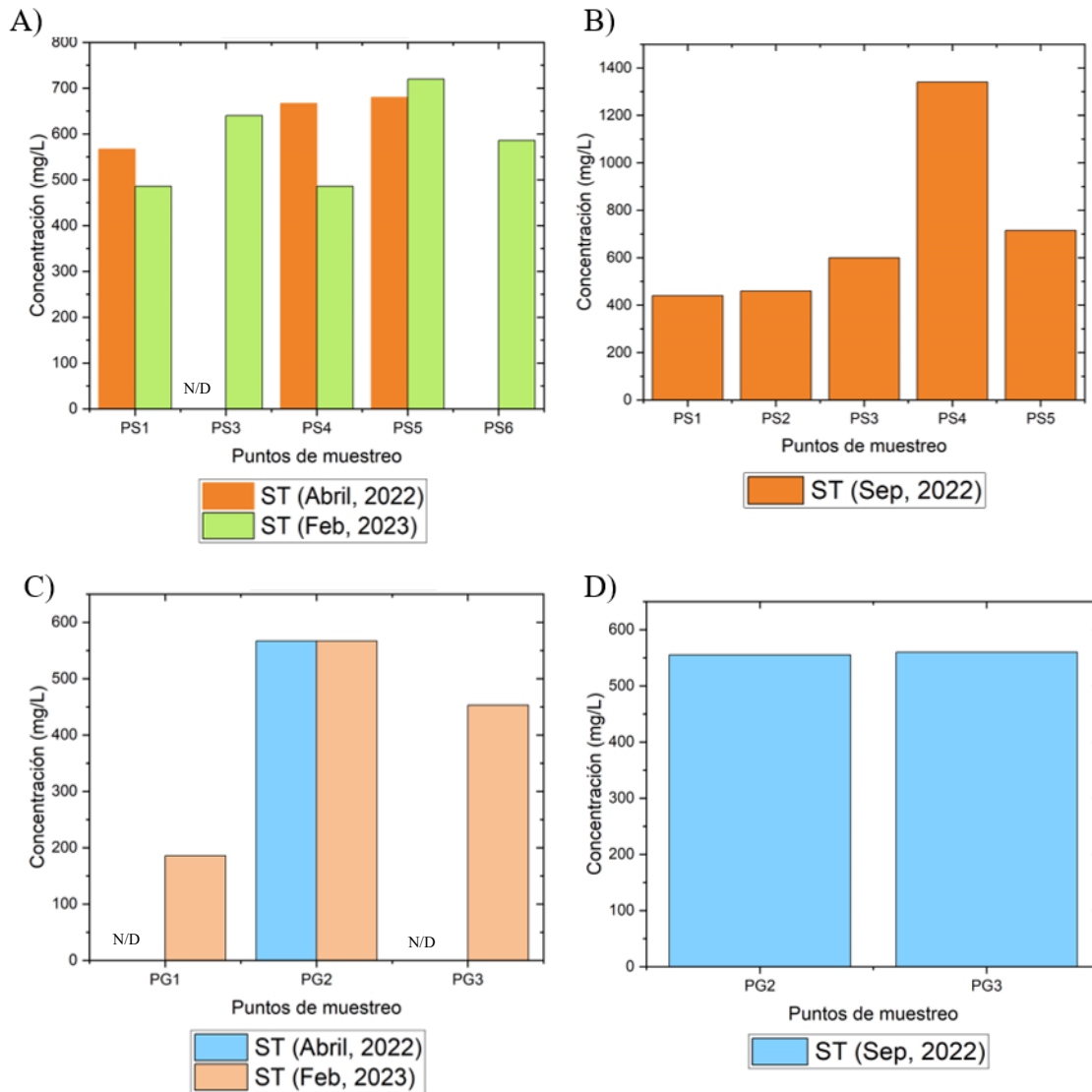


Figura 21 Resultados de Sólidos Totales (ST) de los puntos de muestreo correspondientes a las cuatro campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).

4.1.4. PO_4^{3-}

En la Figura 22, se presentan los resultados del análisis del ion fosfato en las muestras de agua superficial. Para la primera campaña de la época de estiaje, los resultados de los análisis químicos para las muestras PS1, PS4 Y PS5, se cuantificaron concentraciones menores que 0.21 mg/L de fosfatos (Véase Figura 22A). Estos valores de fosfatos son menores que el intervalo de 0.4 mg/L reportado por D. G. Ramírez Gallegos en los mismos puntos de muestreo (Ramírez Gallegos, 2017).

Para la segunda campaña de estiaje (véase Figura 22A), fue posible tomar muestras de agua en todos los puntos establecidos (PS1, PS2, PS4, PS5 Y PS6), evidenciando un aumento de la concentración de fosfatos entre 0.34 mg/L (PS1) y 0.51 mg/L (PS4). Enseguida, entre los puntos PS5 y PS6 la concentración vuelve a disminuir a 0.51 y 0.48 mg/L, respectivamente. Posiblemente, este comportamiento se atribuye a la presencia de descargas de agua residual que conllevan a la dilución de los iones fosfatos.

En la Figura 22B se presentan las mediciones de fosfatos durante la época de lluvia de los puntos PS1, PS2, PS3, PS4 y PS5. La concentración aumentó en el intervalo de 0.9 y 1.8 mg/L en los 3 primeros puntos que se encuentran aguas arriba del río y han estado en contacto con el lecho del río. Sin embargo, a partir del punto PS4, la concentración de fosfatos fue menor (0.71 mg/L). Esto se explica por la cercanía de una descarga clandestina de agua que está contribuyendo con escorrentías o con agua de actividades antropogénicas. La Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 para descargas de agua no establece una concentración máxima permitida de fosfatos. A partir de los resultados previos, es evidente que la concentración de fosfatos a lo largo de la zona de estudio se encuentra por encima de los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (SEMARNAT, 2018), que establece los LMP para ríos, arroyos y canales, los cuáles no deberán exceder de 0.05 mg/mL en afluentes a lagos o embalses ni de 0.025 mg/L dentro de estos. Cabe mencionar que todas las muestras de agua de la primera campaña y segunda campaña de estiaje, incluyendo las campañas de lluvia se encuentran por encima del LMP, a excepción de PS4 (1era campaña de época de estiaje).

En lo que respecta a los puntos de muestreo de agua subterránea (PG1, PG2 y PG3), en la Figura 22C, se muestran los resultados correspondientes a las concentraciones de fosfatos durante las dos campañas de la época de estiaje, reportando concentraciones menores a 0.35 mg/L. Mientras que, durante la época de lluvia (véase Figura 22D), se cuantificaron 0.73 y 0.8 mg/L para los puntos (PG2 y PG3). Estos valores son muy próximos a los observados en las muestras de agua superficial y que se podría asociar con la interacción agua y suelo.

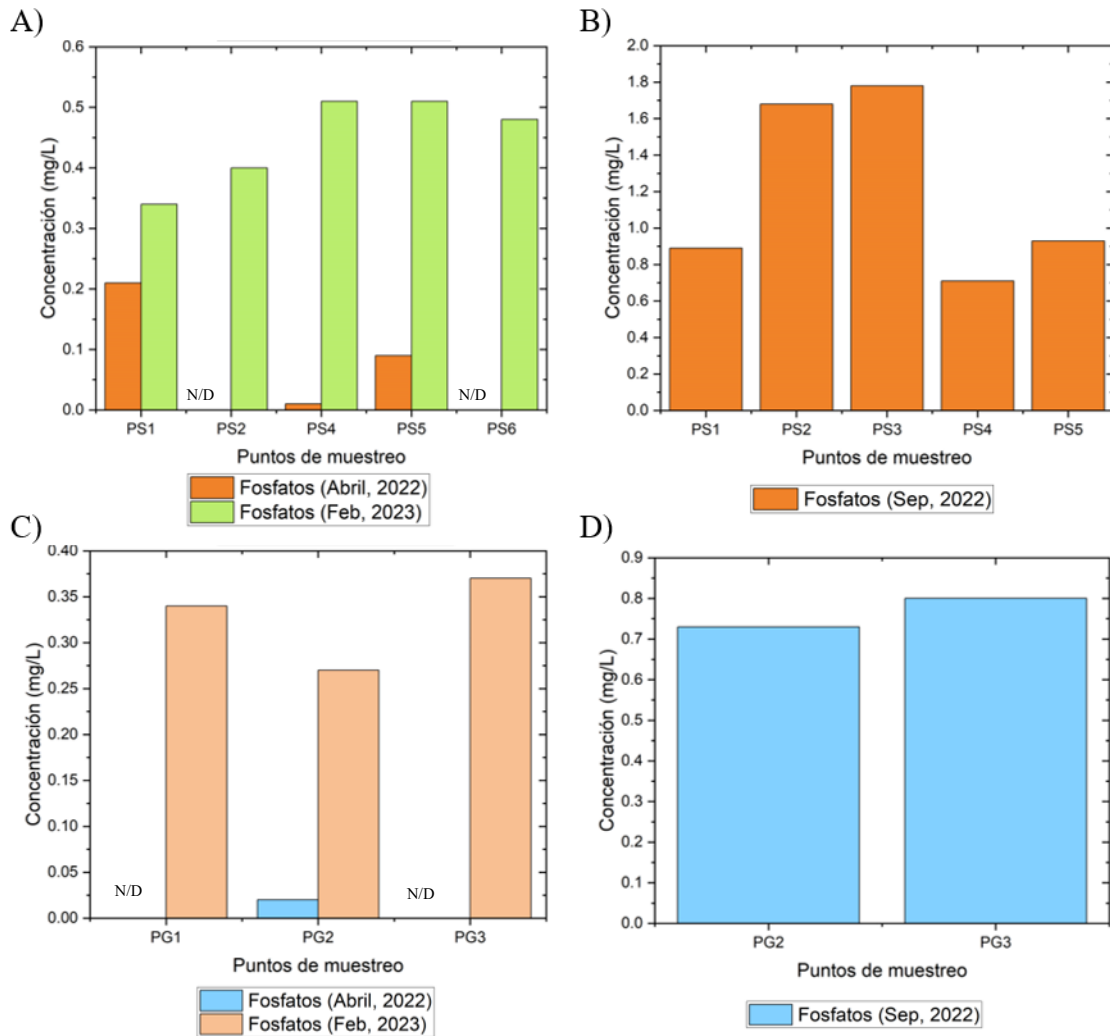


Figura 22 Resultados Fosfatos (PO_4^{3-}) de los puntos de muestreo correspondientes a las tres campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).

4.1.5. NO_3^-

En la Figura 23, se presentan los resultados de las dos campañas de la época de estiaje. Por las condiciones climatológicas, en la primera campaña solo fue posible tomar muestra en los puntos PS1, PS4 y PS5. Las concentraciones obtenidas para todos los puntos de muestreo fueron menores que 1 mg/L. Para la segunda campaña de estiaje, fue posible la toma de muestra de agua superficial en todos los puntos seleccionados (PS1, PS2, PS3, PS5 y PS6). De acuerdo con la Figura 23A, la concentración de nitratos estuvo en el intervalo de 6.7 a 9 mg/L (PS1, PS5 Y PS6). Mientras que, las muestras asociadas con descargas de agua municipal (PS2 y PS3), el valor máximo fue de 3.4 mg/L. Por lo tanto, el ingreso de nitratos se podría explicar por las actividades antropogénicas que

se realizan aguas arriba como ganadería o letrinas (De León et al., 2020). Comparando ambas compañías con trabajos previos, las concentraciones de nitratos obtenidas en este trabajo fueron menores respecto al intervalo de 4.4 y 32 mg/L (Ramírez Gallegos, 2017).

Los resultados de nitratos de las campañas de la época de lluvia se presentan en la Figura 23B (PS1, PS2, PS3, PS4), ahí podemos observar que con excepción del punto que se encuentra aguas arriba de la zona de estudio (PS1), todos los demás presentaron concentraciones cercanas a 20 mg/L. Este incremento de la concentración de nitratos se relaciona a la disolución de la materia orgánica y descargas de aguas residuales con las escorrentías producto por las lluvias.

En las Figuras 23C y 23D se presentan los resultados de la determinación de nitratos durante la campaña de estiaje y de lluvia para las muestras PG1, PG2 y PG3. Para el caso de la 2da campaña de época de estiaje (Figura 23c), las muestras de agua subterránea también se observó un incremento en la concentración de nitratos en el intervalo de 6.2 mg/L a 28.4 mg/L, en dirección aguas abajo. Estos valores son superiores a lo reportado por Ramírez Gallegos, 2017, quien menciona concentraciones de nitratos < 2 mg/L para los tres puntos de muestreo. Para la campaña de la época de lluvia, la muestra PG2 reportó valores muy cercanos a 21 mg/L. Estos resultados, muestran reproducibilidad del análisis entre campañas y el origen de los nitratos se asocia con actividades antropogénicas. Sin embargo, desde punto de vista del agua subterránea, no se observaron diferencias en los niveles de nitratos entre época de lluvia y de estiaje posiblemente porque las precipitaciones no fueron abundantes.

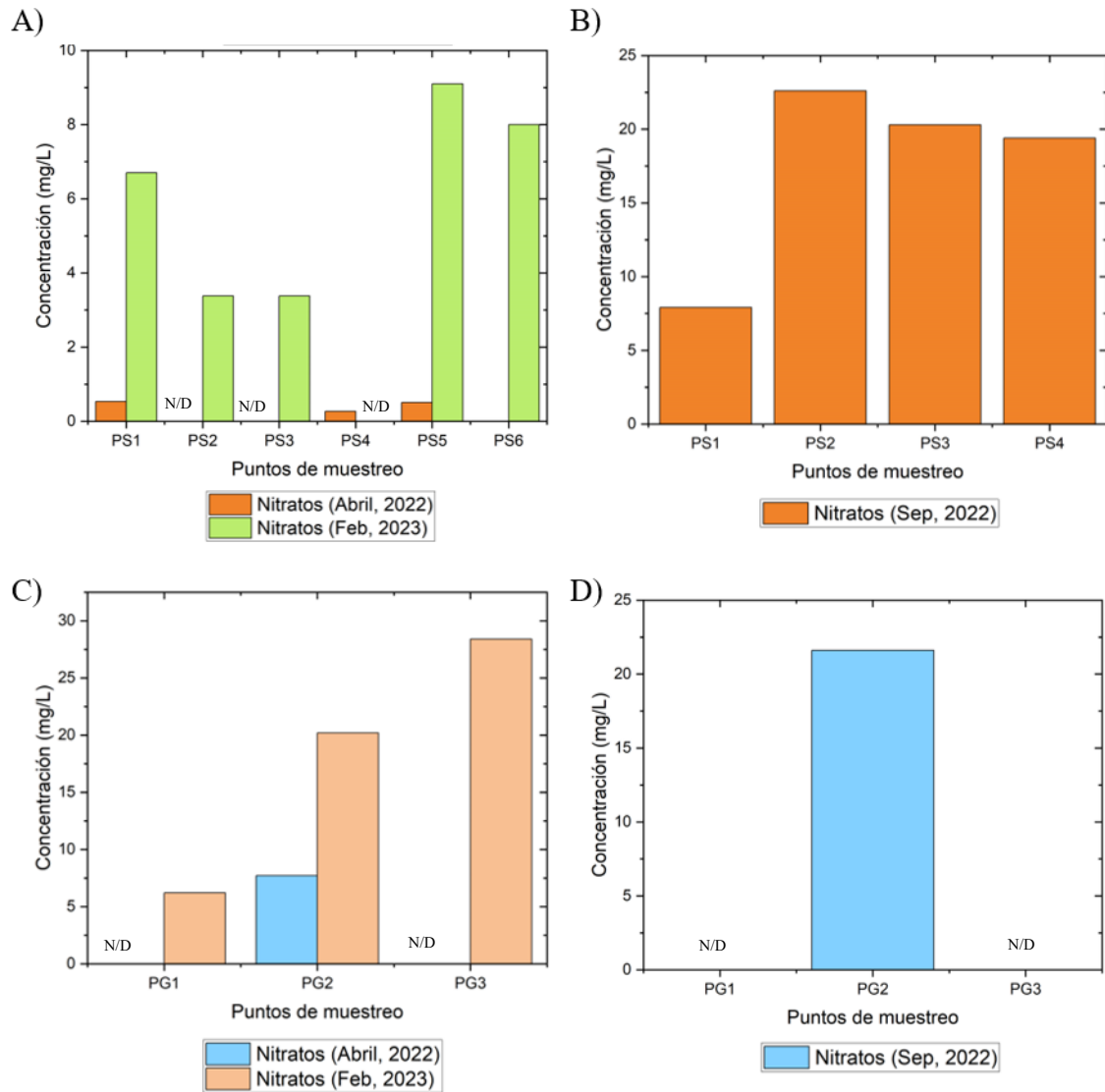


Figura 23 Resultados de Nitratos (NO_3^-) de los puntos de muestreo correspondientes a las tres campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de agua superficial durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).

4.1.6. SO_4^{2-}

Los sulfatos, al estar ampliamente distribuidos en la naturaleza pueden variar desde decenas hasta miles de miligramos por litro. En la Figura 24A, se presentan los resultados del muestreo de la segunda campaña de la época de estiaje de las muestras de agua superficial (PS1, PS2, PS4, PS5 y PS6). Los valores de concentración de sulfatos oscilaron en un intervalo de 24.4 a 29 mg/L y únicamente la muestra PS2, que corresponde a una descarga de agua municipal fue la que presentó la mayor concentración de sulfatos de 38 mg/L. Al comparar los valores de concentración de

sulfatos con Ramírez Gallegos (2017), se confirmaron diferencias importantes en las concentraciones (35 a 190 mg/L), sin embargo, la concentración de fosfatos de las descargas (PS2, PS3 y PS4), estuvieron en concentraciones menores que 15 mg/L.

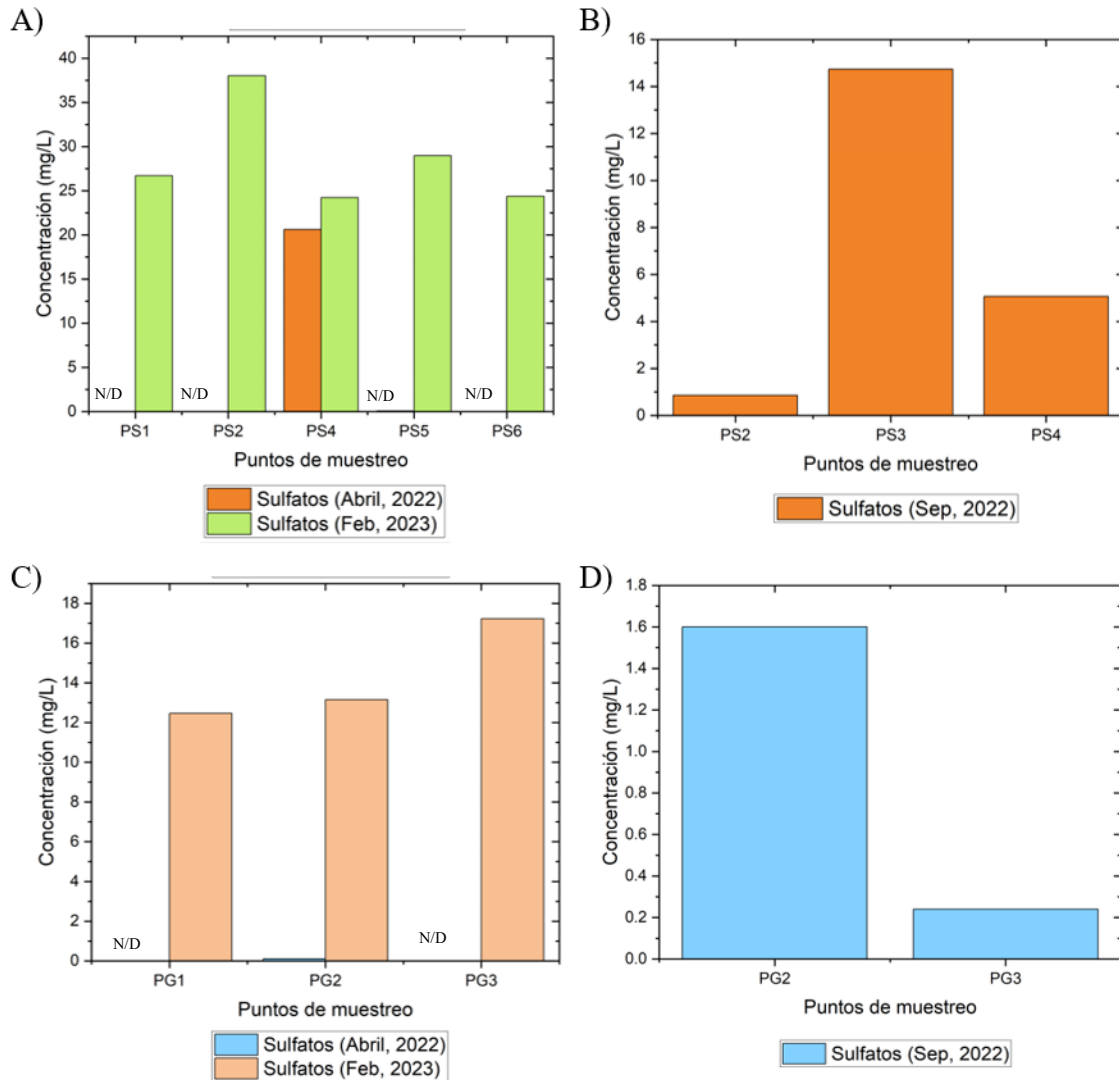


Figura 24 Resultados de Sulfatos (SO_4) de los puntos de muestreo correspondientes a las tres campañas de muestreo realizadas: A) Muestras de agua superficial durante la época de estiaje, B) Muestras de superficial agua durante la época de lluvia, C) Muestras de agua subterránea durante época de estiaje y D) Muestras de agua subterránea durante época de lluvia. (N/D= No se determinó).

En la figura 24B se presentan los resultados correspondientes a la campaña de la época de lluvia, de acuerdo con los resultados de sulfatos para los puntos PS2, PS3 y PS4. En todos los casos la concentración fue ≤ 14 mg/L. Al comparar los resultados obtenidos con los valores de concentración de sulfatos reportados por Ramírez Gallegos (2017), se observó una coincidencia en los intervalos de 1 y de 13 mg/L.

4.2 Identificación de DE (BPA, DEHP y BSA) mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-MS).

El procedimiento experimental de la identificación de estándares se realizó en el laboratorio de del Departamento de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería Civil. A partir del análisis bibliográfico del BPA, DEHP y BSA, se realizó la identificación mediante CG-MS como derivados de trimetilsilano (TMS). De acuerdo con las condiciones programadas para el análisis (1 mL/min de gas de transporte, temperatura del horno (70 a 180°C), inyector (250°C) y detector (230°C), columna capilar, entre otros parámetros) se estableció el tiempo de retención y el patrón de fragmentación, para cada compuesto.

En la Figura 25, se muestra el cromatograma de separación de los compuestos de interés con duración de 23 minutos. El análisis cromatográfico corresponde al modo SCAN y dada la separación adecuada entre los tres compuestos de interés, se puede asumir que el método analítico propuesto los separa completamente.

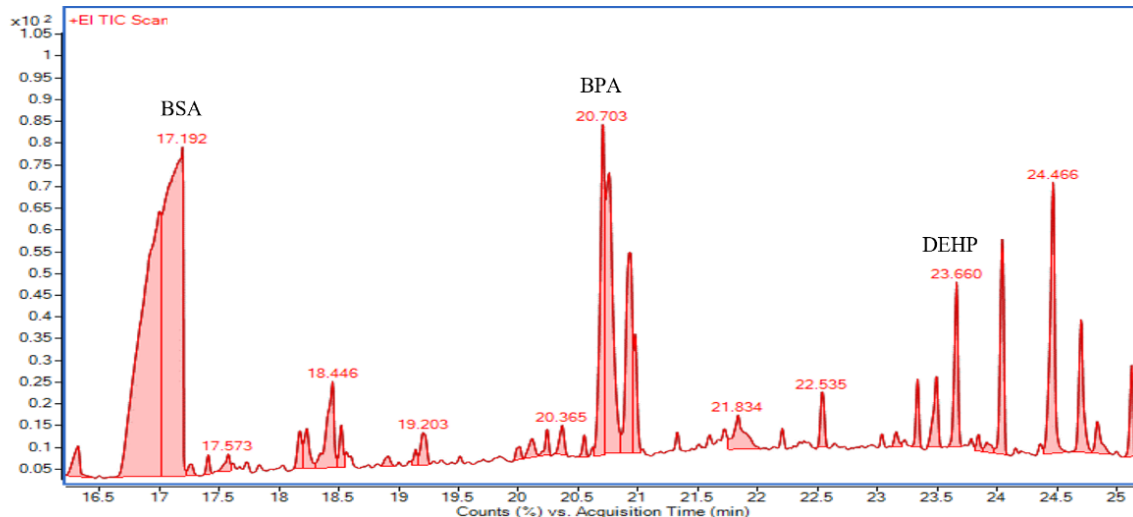


Figura 25. Cromatograma obtenido para la separación de la mezcla de los estándares de interés en modo SCAN (BPA, DEHP y BSA).

La identificación de las m/z de cada compuesto, se realizó con el software *Masshunter* y se validaron con el análisis bibliográfico como se muestra en a Figura 26. En el caso del BPA-TMS, el ion 357 m/z (pico base) corresponde a la pérdida de uno de los grupos de metilo, mientras que se encuentran enlazados al átomo de carbono cuaternario C7. El ion 207 m/z , el cual es el ion

cualeficador, pertenece al fragmento generado por el enlace del carbono cuaternario C7 y el átomo de Carbono C4 del anillo aromático. Por otro lado, el ion 372 m/z, pertenece al ion molecular derivado (Ronderos Lara, 2022).

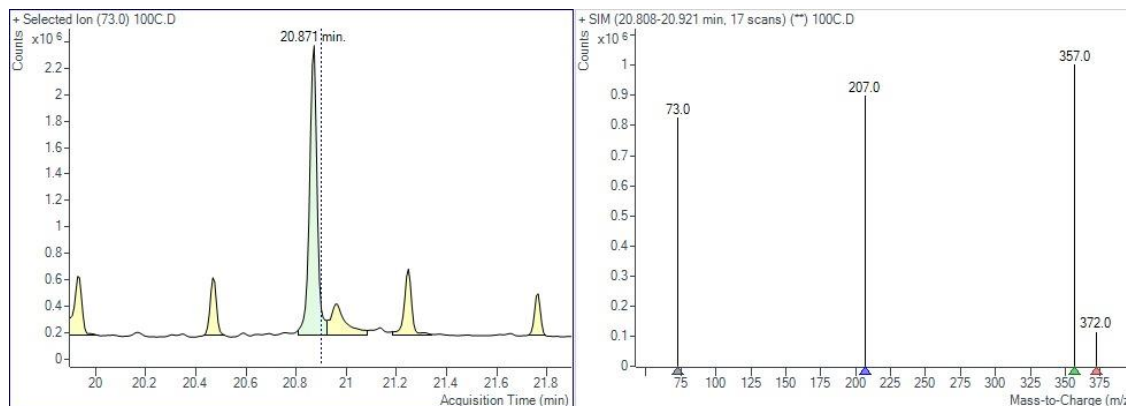


Figura 26. Análisis de GC-MS. a) Cromatograma y TR del BPA. b) validación de patrones de fragmentación de BPA empleando librería SIM.

Por otro lado, el DEHP fue identificado por los patrones de fragmentación de sus masas como se muestra en la Figura 27. La fragmentación por espectrometría de masas produce un ion principal 149 m/z, formado por la pérdida de los grupos alquilo y la generación de un anillo de furano, junto con los iones de confirmación 167 m/z (posible ion molecular protonado) y 279 m/z (áducto de sodio) (Migallón, 1996).

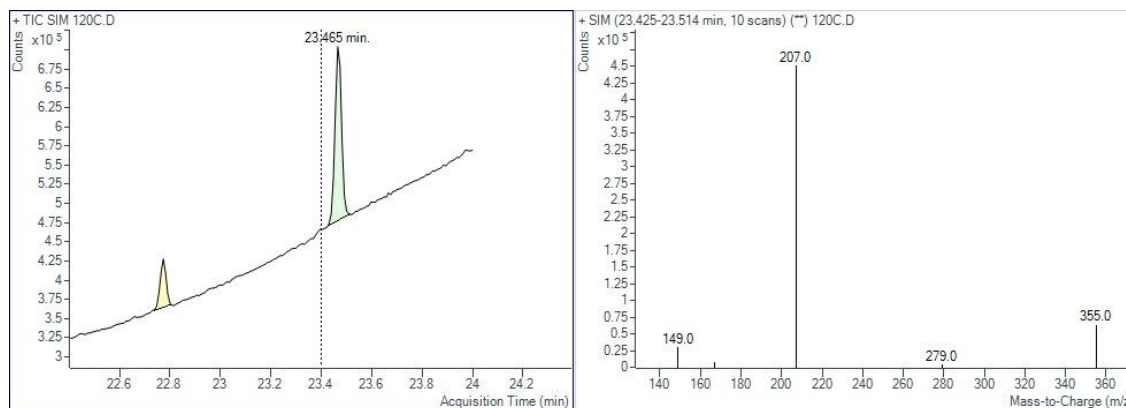


Figura 27. Ejemplo de identificación del DEHP CG-MS. a) Cromatograma y TR del DEHP. b) validación de patrones de fragmentación de DEHP empleando librería SIM.

Finalmente, en la Figura 28, se presenta el cromatograma del BSA y sus correspondientes iones de confirmación 77 m/z, 93 m/z y 51 m/z, siendo el ion principal 157 m/z. En particular el fragmento 77 m/z se genera debido al arilo proveniente del cloruro de bencenosulfonilo (Naccarato et al., 2014).

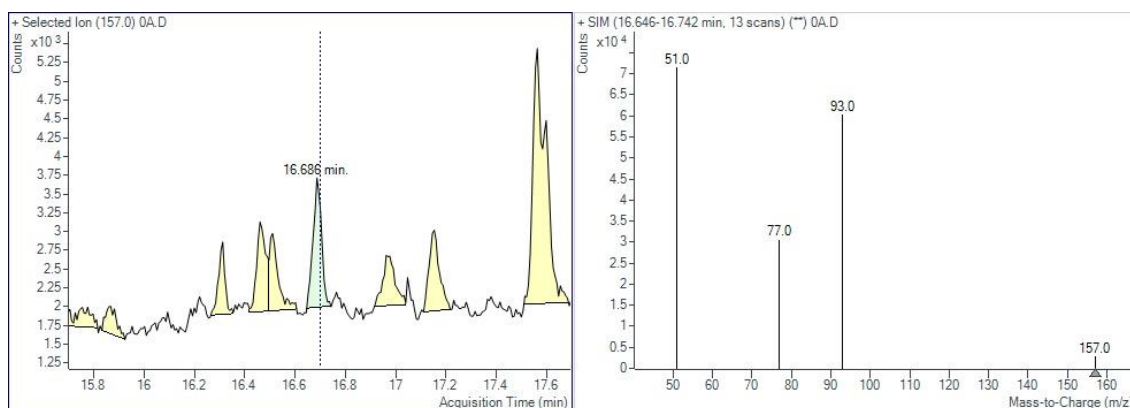


Figura 28. Ejemplo de identificación del BSA por CG-MS. a) Cromatograma y TR de BSA. b) validación de patrones de fragmentación de BSA empleando librería SIM.

En la Tabla 10, se presenta un resumen de los patrones de fragmentación y confirmación de los DE presentes en las muestras de agua superficial y subterránea.

Tabla 9. Masas de ion principal y de confirmación de los DE presentes en las muestras de agua superficial y subterránea.

Molécula	Iones principales	Ion	Iones de	Referencia
	m/z	cuantificación m/z	confirmación m/z	
BPA-TMS	372, 207	357	372, 207,73	Ronderos Lara et al., 2022; Feliz Cañedo et al., 2013
DEHP-TMS	149	149	167, 279	Feliz Cañedo et al., 2013; Cao, 2008
BSA-TMS	170	157, 193	77	Strong et al., 1991 Peniche Pávila, 2014)

*TMS: Derivatizadas con trimetilsalano

4.3 Validación del método analítico

A partir de la solución patrón de cada DE se prepararon 6 disoluciones de concentración en el intervalo de 0 a 100 ng/L para BPA y 0 a 200 ng/L para DEHP y BSA. Cada concentración se analizó en el CG-MS por triplicado, y se calculó la media del área para determinar la linealidad del método analítico empleando una regresión lineal (*concentración vs área*). El coeficiente de correlación (r) obtenido para cada compuesto, como se presenta en la Figura 29.

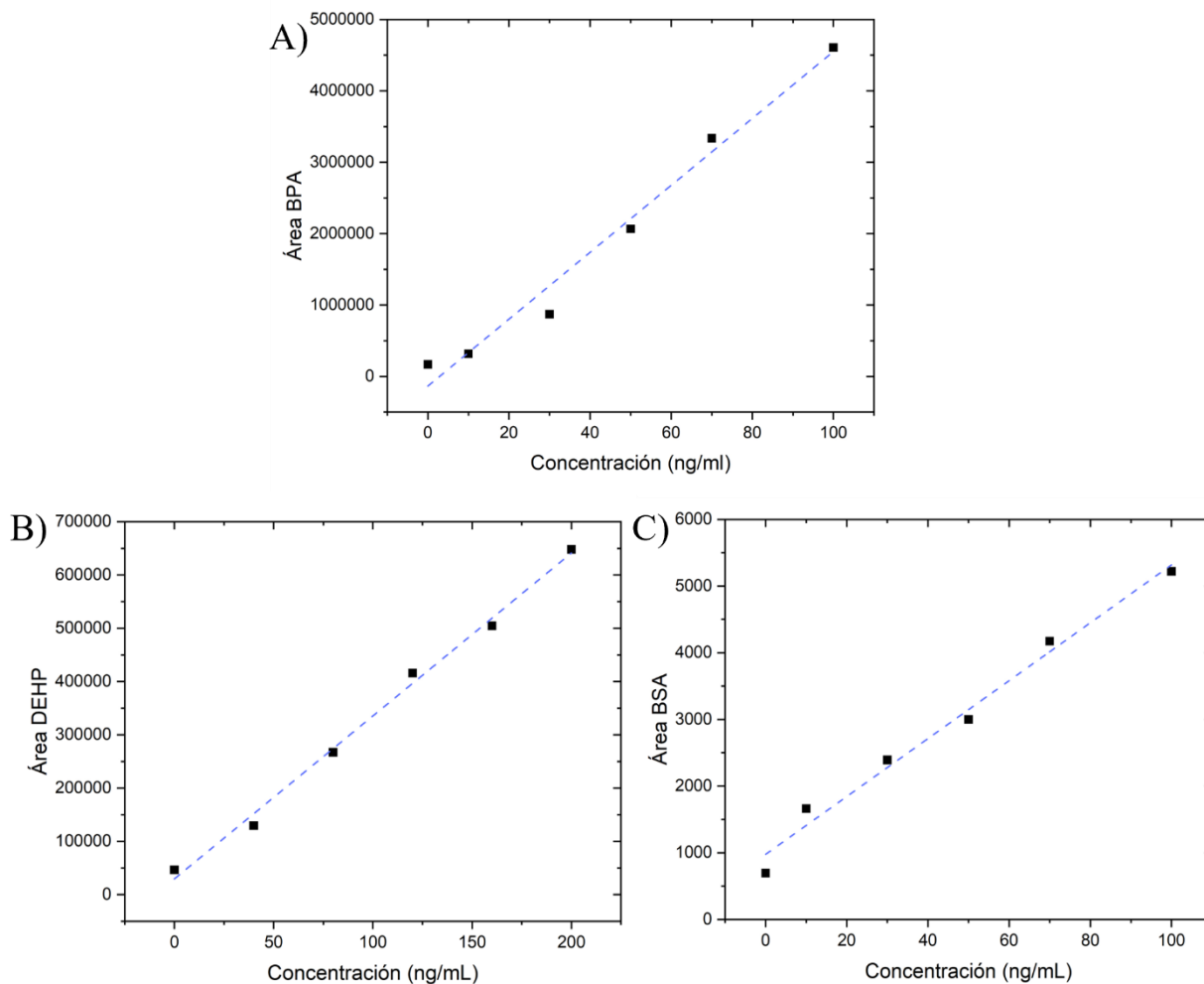


Figura 29. Curva de calibración considerando el valor medio del área para: a) BPA, b) DEHP y c) BSA

Los coeficientes de correlación obtenidos para cada compuesto fueron 0.993, 0.996 y 0.992 para BPA, DEHP y BSA, respectivamente. De acuerdo con la bibliografía, en la práctica analítica, las gráficas de calibración proporcionan valores numéricos de r mayores o cercanos a 0.99, y los

valores de r menores que aproximadamente 0.90 son relativamente poco comunes (Miller y Miller 2002). Aunque los puntos no siguen una línea perfecta, el valor de r es muy cercano a 1.

En la Tabla 11, se presentan un resumen de coeficiente de correlación, la ordenada al origen y la constante cromatográfica de los compuestos BPA, DEHP y BSA.

Tabla 10. Ecuación lineal, coeficiente de correlación y rango lineal determinado para BPA, DEHP y BSA.

Parámetro	BPA	DEHP	BSA
Coeficiente de correlación (r)	0.993	0.996	0.992
Ordenada al origen	1.35E05	2.9E04	9.7E02
Pendiente	4.68E04	3E03	43.4
Rango lineal	0-100 ng/mL	0-200 ng/mL	0-100 ng/mL

Asimismo, a través de la ecuación *t-Student* ($p \leq 0.05$) se determinó que los valores obtenidos de “r” son significativos, además que el método analítico propuesto es lineal para todos los compuestos en los intervalos de concentración correspondientes (Véase Tabla 11).

Tabla 11. *T-Student* ($p \leq 0.05$) para comprobar linealidad de las rectas de calibrado.

Compuesto	r	N	t calculado	t tablas
BPA	0.993	6	16.8142	2.78
DEHP	0.996	6	22.2935	2.78
BSA	0.992	6	15.7163	2.78

4.4. Determinación del Límite de detección (LOD) y Límite de cuantificación (LOQ) para BPA, BSA y DEHP mediante GC-MS

Dentro del análisis químico, la determinación precisa del LOD y el LOQ juega un papel fundamental en la validación y confiabilidad del método analítico. En este contexto, se llevó a cabo la evaluación para determinar los valores del LOD y LOQ para tres compuestos específicos: BPA, DEHP y BSA, utilizando la técnica de GC-MS.

Los LOD obtenidos para los compuestos oscilaron entre 15 ng/mL (BPA), 11.42 ng/mL (BSA) y 14.88 ng/mL (DEHP) (Tabla 13). Y, por otro lado, el LOQ fue de 39.18, 34.26 y 45.69, respectivamente.

El compuesto con mayor LOD, de acuerdo con los resultados fue DEHP, presentando una mayor magnitud con el LOD reportado por Cañedo y colaboradores (Feliz Cañedo et al., 2013). Por otro lado, el segundo mayor reportado fue BPA, presentando dos órdenes de magnitud del LOD por encima de lo reportado por López Velázquez, 2021; Ronderos Lara, 2022). Y de acuerdo con Elliani et al., 2023, muestra valores por encima de lo reportado en este trabajo.

La diferencia entre los valores de LOD entre el presente estudio y los obtenidos por otros investigadores (Tabla 13) podría atribuirse a diversas circunstancias, como sus condiciones de operación, la forma de preparación de los estándares (incluyendo la extracción, los materiales empleados, las pequeñas diferencias en los procedimientos analíticos en los cálculos utilizados, entre otros factores (Ronderos Lara, 2022; Sánchez Ávila, 2009;).

Tabla 12. Comparación de los LOD y LOQ obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura.

DE	Este trabajo		Ronderos Lara, 2022		Feliz Cañedo et al., 2013		Silva Castro, 2008		Elliani et al., 2023	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
BPA	15.02	39.18	0.41	1.35	0.50	NR	0.25	0.50	NR	NR
DEHP	14.88	45.69	NR	NR	0.50	NR	25	50	NR	NR
BSA	11.42	34.26	NR	NR	NR	NR	NR	NR	0.58	1.8

4.5 Identificación de BPA, DEHP y BSA en muestras de agua superficial y subterránea mediante GC-MS.

La frecuencia, destino y transformación de los DE, productos de cuidado personal o productos farmacéuticos en agua residual ha tomado importancia en la última década en México. A pesar del importante avance en la implementación de técnicas analíticas para su análisis e identificación en distintas concentraciones, el destino y transformación de estos contaminantes no es claro una vez introducido en el agua (Wilkinson et al., 2017). Por lo tanto, en la primera parte de este trabajo, se estudió la frecuencia del BPA, DEHP y BSA en agua superficial (PS1, PS2, PS3, PS4, PS5) y en agua subterránea (PG1, PG2 y PG3), durante las épocas de estiaje y de lluvia, con el propósito de evidenciar si este tipo de contaminación ha logrado permear hasta el acuífero.

En la Figura 30, se presentan la frecuencia de presencia de BPA, DEHP y BSA detectados durante las campañas de muestreo. Para la segunda campaña de la época de estiaje de agua superficial (febrero 2022), la frecuencia de los tres contaminantes fue del 100%. En cambio, para las dos campañas de la época de lluvia (septiembre 2022 y noviembre 2023), la frecuencia de la presencia de los disruptores endocrinos en los puntos de muestreo fue de 40 % para BPA y 100% para DEHP y BSA (Véase figura 30A). Como se menciona en el capítulo 3, el promedio mensual de precipitaciones en México ha venido disminuyendo y se asocia principalmente con el fenómeno climático de “La Niña”, debido a que afecta el clima en el hemisferio norte, incluyendo México. Durante eventos de este fenómeno, México suele experimentar sequías más frecuentes e intensas, con periodos más largos sin lluvias (Estrada et al., 2023). Por tanto, la escasez de lluvia podría estar afectando la dispersión de los contaminantes emergentes desde sus fuentes de origen hasta los cuerpos de agua. La presencia de BPA Y DEHP en el lecho del río Santa Catarina se ha reportado en trabajos previos (Cruz-López et al., 2020), y la variabilidad de la frecuencia no es muy diferentes respecto a lo que se reporta en el párrafo anterior. Sin embargo, se reporta por vez primera la presencia de BSA. Más recientemente, López Velázquez y col., realizaron y estudios en cuatro PTAR's de la Zona Metropolitana de Monterrey revelando frecuencias de 58 y 41% para las épocas de invierno y verano, respectivamente (López Velázquez, 2021).

Para el caso del agua subterránea, la presencia de BPA, DEHP y BSA fue del 100% en los puntos de muestreo para la época de estiaje y las campañas de época de lluvia (véase Figura 30B).

Es evidente que la presencia de los contaminantes emergentes está en función de las actividades antropogénicas de cada zona económica en el planeta. Pero en el caso de los DE en particular, su dispersión es más común por el hecho que su principal uso es como tensoactivo en polímeros para mejorar su trabajabilidad (Cruz-López et al., 2020; Rashtian et al. 2019). Estos materiales son empleados como tuberías de agua o como envases de diferentes productos de aseo personal o de actividades cotidianas (Vandenberg et al. 2007).

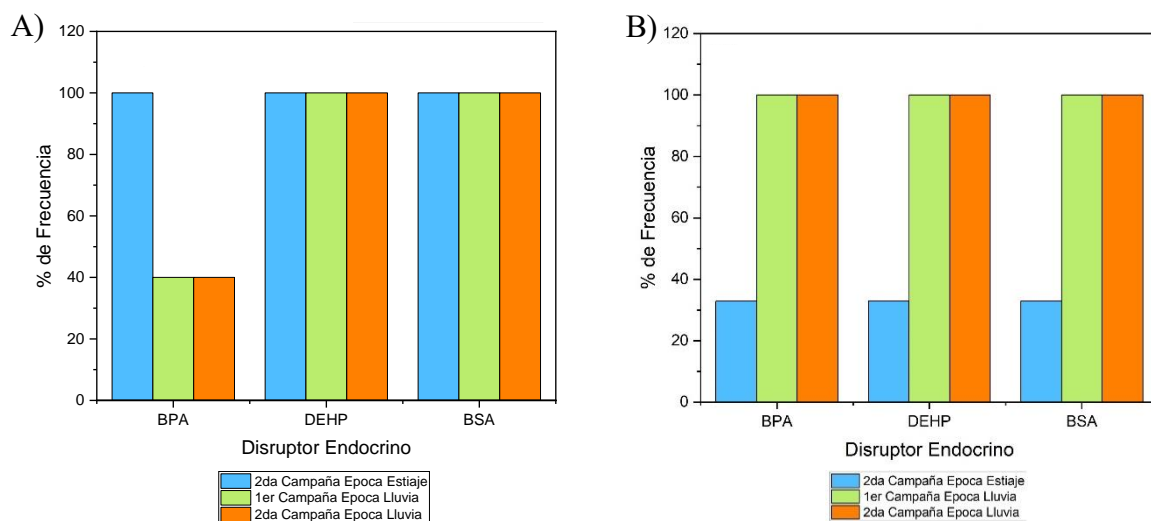


Figura 30. Gráficas de frecuencia de los DE presentes en muestras de agua en las diferentes campañas. A) agua superficial, B) agua subterránea.

4.5.1. Análisis de DE en agua superficial

En la Figura 31A, se presentan los análisis cuantitativos del DE durante la segunda campaña de la época de estiaje, las concentraciones fueron menores a 38 ± 7 ng/mL para BPA y en un intervalo de 127 ± 8 a 707 ± 35 ng/mL y 691 ± 55 a 2172 ± 13 ng/L para DEHP y BSA, respectivamente. De acuerdo con la Figura 31A, la concentración de BPA se mantuvo sin cambio en los puntos PS2 y PS5. Mientras que la concentración de DEHP presentó un incremento importante de concentración en punto PS4 (707 ± 35 ng/mL), correspondiente a una descarga de aguas. Por su parte el BSA, fue el compuesto que presentó la mayor concentración de los tres DE, tanto en muestras de descarga (PS2) como del afluente del río (PS5).

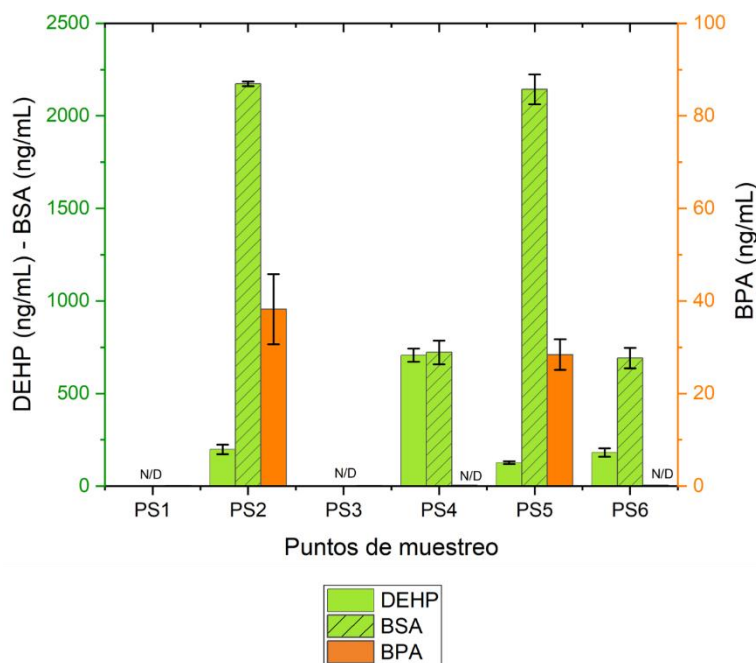


Figura 31. Análisis cuantitativos de DE en muestras de agua superficial durante la segunda campaña de la época de estiaje en la zona de estudio del río Santa

De acuerdo con reportes bibliográficos, esta molécula es altamente soluble en agua y resiste a la biodegradación (Pol Herrero et al., 2014). Otros le atribuyen características polares que dificultan su remoción en las PTAR debido a estar presente en concentraciones de nivel traza (Elliani, Tagarelli & Naccarato 2023). El BSA es ampliamente usada en la industria en tintes, productos fotoquímicos y en los hogares como desinfectante al grado que se le considera una molécula ubicua (omnipresente en el agua) (Pol Herrero et al., 2014; Mendonça Ochs et al. 2023). En cambio, el BPA y el DEHP se emplean como tensoactivos en la fabricación de plastificantes de policarbonato o tensoactivos para policloruro de vinilo, respectivamente (Pal et al., 2014). De hecho, Chenchen Wang y col., reportaron en 2020, que más del 55% del plástico consumido en el nivel mundial proviene de ésteres de ácido ftálico, entre ellos el DEHP (Wang et al., 2022).

En lo que corresponde a la primera campaña de época de lluvia, en la Figura 32A se presentan los resultados de las concentraciones de los DE, correspondientes a los siguientes intervalos: de 20 ± 11 a 67 ± 7 ng/mL, de 396 ± 30 a 4480 ± 12 ng/mL y de 538 ± 8 a 5300 ± 37 ng/mL para BPA, DEHP y BSA, respectivamente. Respecto a los contaminantes BPA en la zona de estudio, se destaca que estuvo presente en todos los puntos de muestreo permitiendo mostrar una tendencia decreciente agua abajo. La misma tendencia se observa para el DEHP y BSA. Esta tendencia es opuesta para BPA y DEHP, según lo reportado en un trabajo previo (Cruz-López et al., 2020) desde

se atribuye el aumento de la concentración por descargas clandestinas o escorrentías que arrastran estos contaminantes que se encontraban dispersos en la atmósfera o en el suelo.

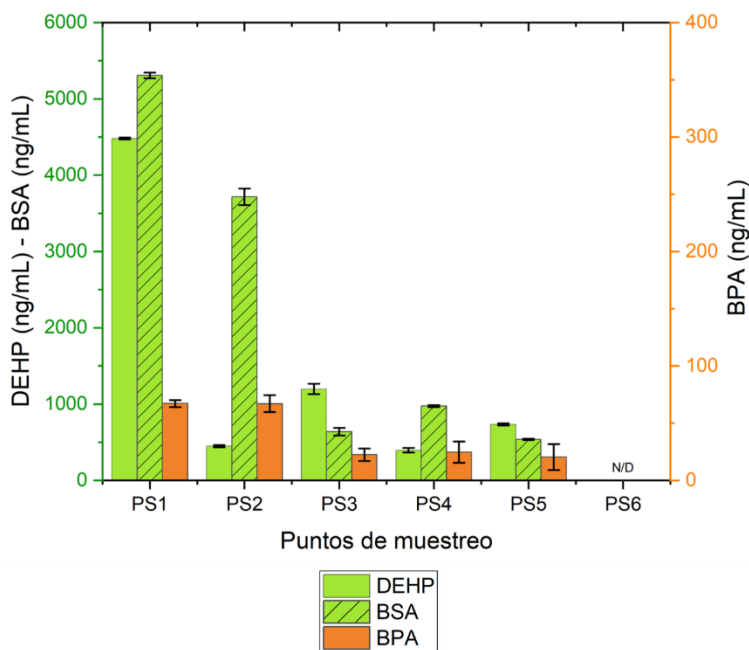


Figura 32. Análisis cuantitativo de DE en muestras de agua superficial durante la 1er campaña de época de lluvia en la zona de estudio del río Santa Catarina

En la Figura 33a se presentan los resultados de la segunda campaña de correspondiente a la época de lluvia. Los niveles de concentración oscilaron entre el LOD a 225 ± 36 ng/mL, de 84 ± 20 a 242 ± 15 ng/mL y de 2053 ± 40 a 6144 ± 25 ng/mL para BPA, DEHP y BSA.

Para esta campaña, fue posible cuantificar BPA, principalmente en muestras de agua tomadas directamente de la corriente del río (PS1 y PS6) y concentración se incrementó al menos tres veces. Sin embargo, esta molécula no fue detectada en la descarga (PS3), como se ha venido reportando para el periodo de lluvia. Para el caso de DEHP y BSA, ambas moléculas estuvieron presentes a lo largo del río y las mayores concentraciones se asocian con fuentes no controladas (descargas clandestinas) como es el caso de PS3 y PS4. Sin embargo, el intervalo de concentración de ambas moléculas se mantiene con poca variación respecto a la campaña anterior.

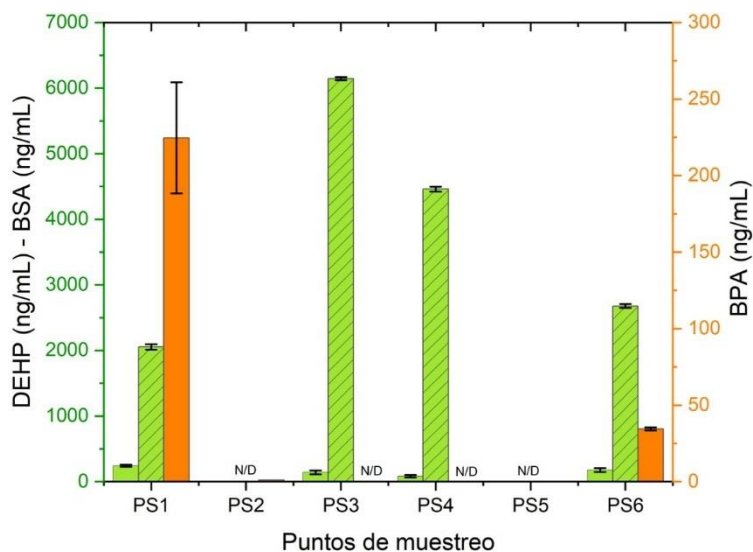


Figura 33. Análisis cuantitativo de DE de muestras de agua superficial durante la segunda campaña de época de lluvia en la zona de estudio del río Santa Catarina.

En la Tabla 14, se presentan las características fisicoquímicas de los DE encontrados en el río Santa Catarina. Remarcando la presencia simultánea de BPA y DEHP, como se ha venido evidenciando la presencia de los DE en ríos o descargas clandestinas en la periferia de zonas urbanas de Barcelona (Nikolenko et al., 2023), China (Huang et al., 2012), París u otras (Dueñas Moreno et al., 2022). La concentración de DEHP siempre resulta mayor en varios órdenes de magnitud (> 200 ng/L) (Sánchez Avila et al., 2009) respecto al BPA (< 500 g/L) (Jurado et al., 2012); (Pal et al. 2014)]. Sin embargo, nunca no se ha reportado una correlación posiblemente porque el origen de cada molécula se deriva de polímeros diferentes (Samandra et al., 2022). Además, tomando en cuenta las propiedades fisicoquímicas de los DE, el BPA es altamente soluble y por tanto no se adhiere fácilmente a la materia orgánica. Mientras, que en el caso del DEHP, por su naturaleza granular aunado a sus características hidrofóbica tiene más afinidad al lodo. De acuerdo con B. C. Tran, las sustancias con una constante de Henry menor a $1E-07$ atm.m³ / mol son consideradas pobremente volátiles. Por lo tanto, para BPA y BSA, la biodegradación o fotodegradación se podrían considerar las principales vías de eliminación (Tran et al., 2015).

Tabla 13. Características fisicoquímicas de los DE a 25°C.

DE	Formula molecular	Masa molecular (g/mol)	Solubilidad (mg/L)	P° (atm)	Log K _{ow}	K _H (atm.m ³ /mol)	Grado de toxicidad (µg/L)	Reference
BPA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228.29	120 - 200	5.2E-11	3.4	1.0E-10	1000 - 20,000	Borrirukwisitsak et al., 2012. Poershumann et al. 2010. Tran et al., 2015
DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6	3E-03	3.4E-05	7.6	4.43E-04	160	Melo and Brito, 2014 Zolfaghari et al., 2014
BSA	C ₆ H ₇ O ₂ N	157.19	-	1.1E-07	0.31	-	0.10	de Mendoca et al., 2023.

4.5.2. Análisis de DE en agua subterránea

En la figura 34 se presentan los resultados de la segunda campaña de la época de estiaje para las muestras de agua subterránea, el intervalo de concentraciones fue de 30 ± 3 a 35 ± 4 ng/mL, de 482 ± 22 a 789 ± 29 ng/mL y de 4034 ± 15 a 9575 ± 284 ng/mL para BPA, DEHP y BSA, respectivamente. Para todos los casos, la mayor concentración de DE, se localizó en el pozo de referencia (PG1) y disminuyó aguas abajo. Para el caso de BPA y DEHP, existen reportes de la presencia de DE en el punto PG1 (Cruz-López et al., 2020). Sin embargo, con este trabajo se evidencia los altos niveles de BSA. Con estos trabajos se viene documento el impacto del acuífero por este tipo de contaminación sin embargo no resulta evidente el origen de la fuente.

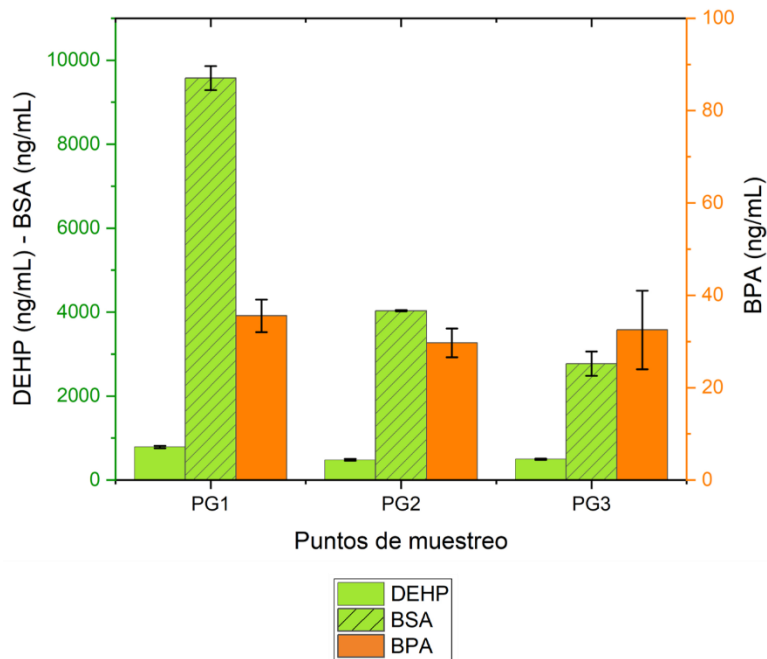


Figura 34. Análisis cuantitativos de DE en muestras de agua subterránea durante la segunda campaña de la época de estiaje en la zona de estudio del río Santa

En el caso de la segunda campaña de la época de lluvia, la figura 35A y 35B revela valores de concentración se reportan en el intervalo de 33 ± 4 a 73 ± 4 ng/mL, de 274 ± 7 a 932 ± 34 ng/mL y 274 ± 16 a 11743 ± 53 ng/mL para BPA, DEHP y BSA. Para los tres compuestos los resultados obtenidos representan un comportamiento opuesto al reportado para la época de estiaje, los pozos PG2 y PG3, porque se incrementó al doble la concentración de BPA, para BSA fue en varios ordenes de magnitud, mientras que el DEHP fue el que menor de concentración presentó.

Si observamos los resultados de los análisis químicos de los puntos de aguas subterránea localizados en la ZMM, estos resultados revelan que la concentración de BPA, DEHP y BSA se encuentra en el mismo intervalo de magnitud que las muestras de agua superficial (Véase tabla 15). Esto significa, que el agua de la recarga es afectada por la infiltración de fugas del drenaje municipal o de las descargas clandestinas que descargan en río Santa Catarina provocando un impacto perjudicial en la calidad del agua de los acuíferos poco profundos (Cruz-López et al., 2020).

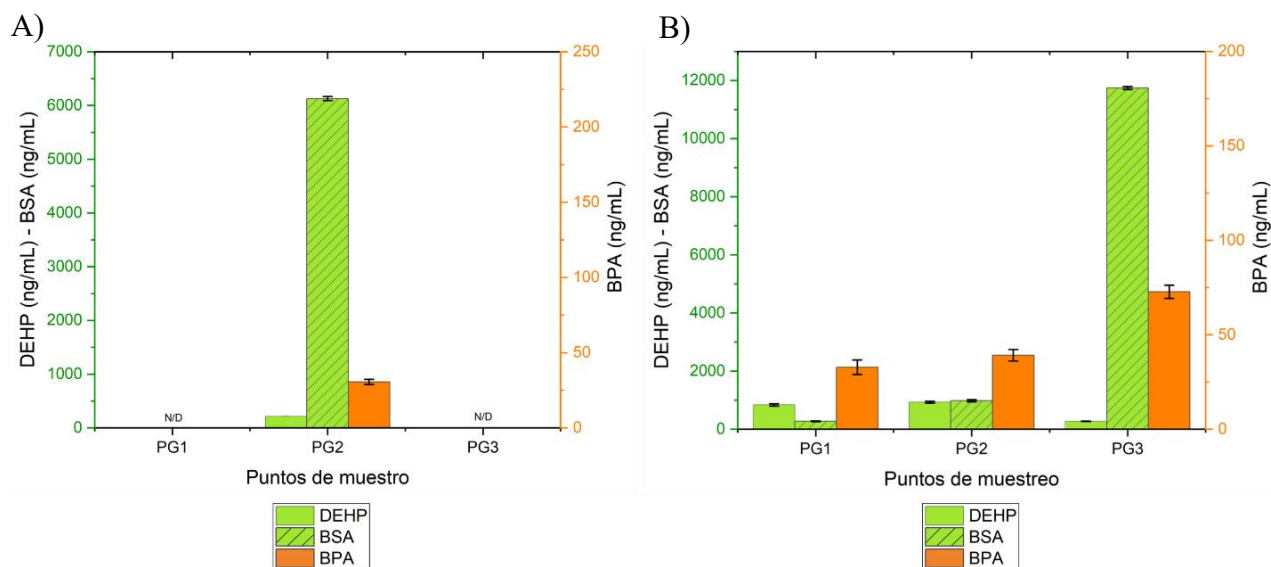


Figura 35. Análisis cuantitativo de DE en muestras de agua subterránea en la zona de estudio del río Santa Catarina. A) Muestras de agua durante la 1er campaña de lluvia, B) Muestras de agua durante la 2da campaña de lluvia.

Los procesos de infiltración en zonas semiáridas son facilitados por las condiciones geológicas como suelo calcáreo y la presencia de rutas preferencias como grietas y fracturas (Cruz-López et al., 2020). Se supone que la infiltración de escorrentías después de los fuertes eventos de precipitación en el área de estudio coadyuva para que infiltraciones de las fugas de agua residual a lo largo del año, incorporen las trazas de los DE en el agua saturada. Además, el flujo rápido a lo largo de las vías preferenciales limita la interacción de los solutos con las superficies minerales en la zona vadoso, restringiendo la capacidad de atenuación natural en la zona saturada, estas condiciones facilitan la migración de contaminantes a través del subsuelo (Cruz-López et al., 2020).

Raffaella Meffe et al., reportaron que las concentraciones más altas de contaminantes orgánicos emergentes en el agua subterránea generalmente ocurren con los contaminantes muy persistentes (es decir, herbicidas) o como consecuencia de eventos severos de contaminación producidos por actividades industriales, o actividad directamente en el agua subterránea (es decir, disolventes clorados) (Meffe & de Bustamante, 2024). Los DE así como otras familias de compuesto orgánicos están sujetos a degradación microbiana. En cuanto a estos procesos, las condiciones redox del ambiente han demostrado desempeñar un papel importante en el destino y la distribución de varias moléculas. Dado que la mayoría de los DE son donantes de electrones y pueden sufrir oxidación

por metabolismo microbiano (Bouwer & Zehnder, 1993). Aunque, las reacciones redox también pueden ocurrir de manera inorgánica, pero muchas de ellas, sólo proceden a velocidades significativas cuando las reacciones son microbianas catalizadas (Appelo et al. 2016).

Tabla 14. Resumen del intervalo de concentración de DE en las diferentes campañas realizadas para agua superficial y agua subterránea.

Campaña de muestreo	Agua Superficial			Agua Subterránea		
	BPA	DEHP	BSA	BPA	DEHP	BSA
2 de estiaje	< 38	127 – 789	691 – 4034	30 - 40	500 - 900	3000 – 9500
1 de lluvia	20 - 67	215 – 1201	515 – 6129	-	-	-
2 de lluvia	15 - 225	84 – 931	274 - 11734	30 - 70	300 - 900	250–11,000

4.6. Discusión

Los DE se han estudiado desde diferentes enfoques, incluyendo el desarrollo de técnicas analíticas (Ronderos *et. al.*, 2020), con presencia en agua superficial (Azzouz y Ballesteros 2014), agua subterránea (Camel, 2003), y respectivos efectos tóxicos (Pal *et al.*, 2014). Sin embargo, la información proporcionada por estos estudios es a menudo limitada, y resulta complicado evidenciar el transporte de estos contaminantes a través del ciclo del agua (véase figura 34) por dos razones: i) el origen y concentración de muchos contaminantes investigados se encuentra en niveles de concentración muy bajos (ng/L o pg/L) y puede existir una superposición de otras fuentes de emisión, ii) Los conocimientos de los procesos de degradación microbiana, efectos de dilución y adsorción de los DE en agua superficial y subterránea son limitados.

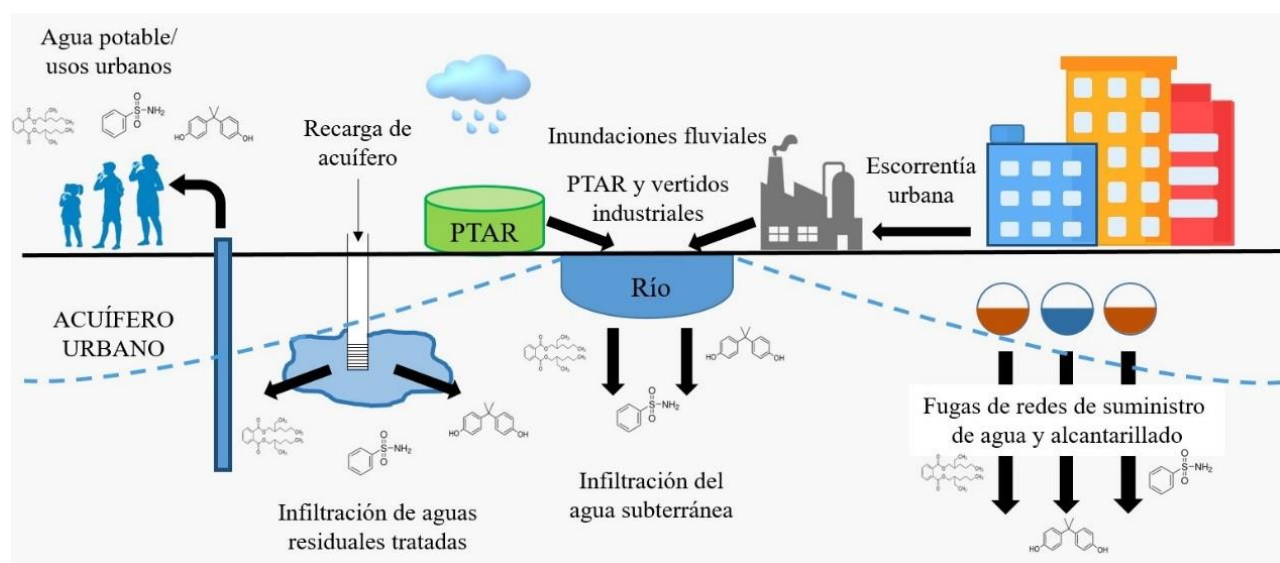


Figura 36. Esquema del origen, movilidad y destino de los DE en una zona urbana donde se emplean los acuíferos como fuentes de suministro de agua potable.

Sin embargo, por medio de parámetros valiosos como el Log K_{ow} y la solubilidad se busca dar una explicación. Un Log $K_{ow} < 4$, indica la naturaleza hidrofílica de una sustancia mientras que el $K_{ow} > 4$ representa el carácter hidrofóbico de las moléculas. Los DE hidrofóbicos tienden a bioacumularse y normalmente tiene una alta capacidad de absorción especialmente sobre la materia orgánica (Jones & Stevens, 2007). Por el contrario, los DE con valores menores de K_{ow} tienden a tener una solubilidad alta y un potencial de bioacumulación y coeficientes de adsorción de suelo/sedimentos más bajos (Jurado *et al.*, 2012). Sin embargo, se debe tener cuidado porque Log K_{ow} no siempre se correlaciona con capacidad de adsorción sobre sedimentos minerales.

A partir de lo anterior, no debe resultar sorprendente porque la concentración de DEHP en agua subterránea fue ligeramente mayor respecto al agua superficial (Véase tabla 15), mientras que el carácter hidrofílico del BPA y su alta solubilidad conllevan a que sea más frecuente encontrarlo en agua.

Existen otros fenómenos que se deben tomar en consideración, por ejemplo, la naturaleza del suelo o el proceso de atenuación durante la infiltración y el transporte en la zona saturada, principalmente para aquellos DE, que muestran concentraciones de agua subterránea más bajas que las de las aguas superficiales. Sin embargo, Hay casos de DE (cuyo origen es de tipo industrial) en los que las concentraciones en el agua subterránea son excepcionalmente altas (miles de ng/mL) y del mismo orden de magnitud de las concentraciones de aguas superficiales. Estas concentraciones suelen estar relacionadas con la vulnerabilidad del acuífero (es decir, acuíferos kársticos) con abundantes conductos o niveles freáticos poco profundos con acuífero alto transmisividad) y a eventos de contaminación severos durante largos períodos de tiempo.

En lo que se refiere a la reglamentación de los DE, al día de hoy no existen norma sobre los niveles de emisión de estas sustancias o límites permisibles en agua residual. Sin embargo, los límites de toxicidad para los compuestos mencionados varían según las regulaciones y estudios científicos en diferentes países. Para la ingesta diaria tolerable (TDI) de BPA y DEHP existen varias referencias importantes. En el 2015 la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) estableció para el BPA una TDI de 4 microgramos por kilogramo de peso corporal por día (EFSA, 2015). Por otro lado, en Estados Unidos, la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) cambió sus normas con el fin de prohibir el uso de materiales a base de BPA y fijó la TDI del BPA en 5 microgramos por kilogramo de peso corporal por día (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, 1988). En cuanto al DEHP, a través de la directiva 2005/84/EC prohíbe el uso de este compuesto en juguetes y si su concentración es mayor del 0.1% en peso del material plastificado, asimismo, la EPA ha establecido un Límite máximo de contaminante (MCL) de 6 ppm en el agua potable (U.S. Environmental Protection Agency, 2019). Respecto a las regulaciones para el BSA, no se tiene una referencia de ingesta diaria tolerable ampliamente aceptada en la bibliografía científica o regulaciones principales como la EFSA o la EPA.

Finalmente, en México cada vez se hace más evidente el interés de estudiar DE en agua superficial, agua subterránea y efectos sobre la salud humana. En la tabla 16, se presenta una lista de investigaciones reportadas en los últimos 15 años.

Tabla 15. Investigaciones realizadas en México sobre los efectos sobre la salud humana.

Estado	Compuestos determinados	Efectos sobre la salud Humana	Referencias
Ciudad de México	BPA	Fertilidad femenina	Acuña Hernandez, 2018
Ciudad de México	BPA	Prematuridad	Cantonwine et al., 2010
Ciudad de México	BPA, DEHP	Enfermedades metabólicas en mujeres	Martínez Ibarra, 2019
Coahuila, Chihuahua, Durango, Nuevo León y Sonora	BPA	Diabetes	Murphy et al., 2019
Ciudad de México	BPA y Ftalatos	Sistema endócrino	Lewis et al., 2013

4.7. Correlación entre la concentración de los COE (BPA, DEHP y BSA) en agua superficial y subterránea y parámetros fisicoquímicos

La correlación entre los niveles de concentración de los contaminantes orgánicos emergentes (COEs) y los valores de los parámetros fisicoquímicos del agua, como sólidos totales (ST), nitratos, sulfatos, fosfatos, pH y temperatura, pueden proporcionar información crucial sobre la relación entre la contaminación química y las condiciones del medio acuático (López Velázquez, 2021), es por esto que el empleo de técnicas estadísticas, como el análisis de correlación de Spearman son herramientas útiles para describir este comportamiento.

En este estudio, el coeficiente de correlación de Spearman es una medida estadística que evalúa la asociación entre dos conjuntos de datos, en este caso, los niveles de DE y los valores de los parámetros fisicoquímicos. Un coeficiente de correlación positivo indicaría que a medida que aumentan los niveles de COEs, también aumentan los valores de los parámetros fisicoquímicos, mientras que un coeficiente negativo indicaría una relación inversa. Por otro lado, un coeficiente cercano a cero sugeriría una correlación débil o nula entre los dos conjuntos de datos. El análisis de correlación de Spearman puede ayudar a comprender mejor cómo los COEs afectan y son afectados por las condiciones fisicoquímicas del agua, lo que puede ser fundamental para la gestión y protección de los recursos hídricos.

De acuerdo con los resultados obtenidos a través de la correlación de Spearman, como se puede ver en la Tabla 16, se mostró una correlación negativa altamente significativa del pH con las concentraciones de BSA, lo que sugiere que, en condiciones de pH más elevado, la concentración de este contaminante tiende a disminuir, posiblemente por procesos de desionización o baja estabilidad a pH altos. También se observó una correlación negativa moderada entre el pH y el BPA, lo que indica que a medida que aumenta el pH, la presencia de BPA en la matriz acuosa podría reducirse. Asimismo, el pH tuvo correlaciones positivas con la temperatura y los fosfatos, lo cual podría sugerir que, en entornos de pH más alto, se producen variaciones en estos parámetros fisicoquímicos que pueden influir en la concentración de COE.

En cuanto a la temperatura, se presentó una correlación negativa moderada con la concentración de BSA, lo que indica que, a mayores temperaturas, la concentración de BSA en la fase acuosa podría disminuir, posiblemente debido a procesos de volatilización o desorción en respuesta al calor.

Los sólidos totales también tuvieron un papel relevante en la interacción con los COE, ya que se encontró una correlación negativa altamente significativa con el DEHP, lo que sugiere que mayores concentraciones de sólidos en suspensión pueden reducir la presencia de DEHP en el agua, probablemente debido a procesos de adsorción en la fase sólida.

Tabla 16. Correlaciones obtenidas entre parámetros fisicoquímicos y DE (* $p \leq 0.5$ y ** $p \leq 0.1$)

Parámetros	pH	Temp	ST	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	BPA	DEHP	BSA
pH	1,000	,796*	,667	,841*	,704	-,318	-,630	-,667	-,927**
Temp	,796*	1,000	,543	,944**	,674	-,557	-,636	-,356	-,805*
ST	,667	,543	1000	,505	,857*	-,090	-,357	-,929**	-,536
PO ₄ ³⁻	,841*	,944**	,505	1000	,685	-,391	-,667	-,414	-,847*
SO ₄ ²⁻	,704	,674	,857*	,685	1000	-,342	-,179	-,750	-,679
NO ₃ ⁻	-,318	-,557	-,090	-,391	-,342	1000	-,162	-,198	,288
BPA	-,630	-,636	-,357	-,667	-,179	-,162	1000	,393	,607
DEHP	-,667	-,356	-,929**	-,414	-,750	-,198	,393	1000	,536
BSA	-,927**	-,805*	-,536	-,847*	-,679	,288	,607	,536	1000

CONCLUSIONES

1. Las muestras de agua obtenidas en los 9 puntos del Rio Santa Catarina muestran signos de contaminación, las cuales pueden ser atribuidas a la actividad antropogénica cercana a los puntos de muestreo.
2. A partir de los análisis fisicoquímicos de las muestras de agua, no se ve fuertemente impactados en cuestión de los resultados de temperatura, pH, ST, NO_3^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} por la actividad antropogénica. Los resultados obtenidos en la presente investigación son coherentes con las características naturales y la comparación con estudios previos apoyan la fiabilidad de los datos.
3. La presencia de los DE está asociada con las descargas de agua sobre el río Santa Catarina, las cuales son consideradas como las principales fuentes de entrada de contaminación en el área de estudio, sin embargo, existen otras fuentes urbanas e industriales que pudiesen no estar identificadas aún.
4. En el presente estudio, se implementó exitosamente el método de EFS para la identificación y obtención de las moléculas de BPA, DEHP y BSA, lo que permitió la cuantificación de sus concentraciones en las muestras analizadas.
5. Se implementó el método analítico por CG-MS para la identificación y cuantificación de DE; logrando identificar 3 compuestos de interés (BPA, DEHP y BSA) en las muestras de agua superficial y subterránea en distintos puntos del Rio Santa Catarina.
6. A partir de las curvas de calibración de BPA, DEHP y BSA, se obtuvo la linealidad del método analítico con coeficientes de determinación (r) superiores a 0,992; 0.993, 0.996 y 0.992.
7. Los LOD fueron de 12.92 ng/mL para BPA, 15 ng/mL para DEHP y 11.42 ng/mL para BSA. Estos valores sirven como referencia para futuras investigaciones en la vigilancia ambiental de DE en matrices ambientales de agua.
8. A partir de los de los datos obtenidos, se confirma la presencia de BPA, DEHP y BSA en las muestras de agua superficial y subterránea en los distintos puntos de muestreo obtenidos sobre el río Santa Catarina. Durante la época de estiaje, la frecuencia de aparición de los 3 contaminantes fue del 100%, mientras que, en la época de lluvias, la frecuencia fue del 40% para BPA y del 100% para DEHP y BSA. Sin embargo, la disminución de precipitaciones en México, posiblemente influenciada por eventos climatológicos, podría estar afectando la dispersión de estos

contaminantes desde sus fuentes hasta los cuerpos de agua, tanto en épocas de estiaje como de lluvia. Estos hallazgos evidencian que los contaminantes han permeado el acuífero, indicando una preocupación significativa para la calidad del agua y la salud ambiental.

9. Los resultados significativos se observaron durante la época de estiaje, donde se detectaron mayores concentraciones de BSA, tanto en agua superficial como en agua subterránea. Durante la época de lluvia, aunque se observaron aumentos en las concentraciones de BPA y DEHP, la presencia persistente y los niveles elevados de BSA fueron particularmente destacables, debido a su solubilidad en agua y resistencia a la biodegradación. Las actividades antropogénicas y las propiedades fisicoquímicas de estos DE subrayan la necesidad de una vigilancia constante y de estrategias para mitigar su impacto ambiental.
10. Los parámetros como el $\text{Log } K_{ow}$ y la solubilidad ayudan a explicar la distribución de los DE en el agua superficial y subterránea. Los DE hidrofóbicos, como el DEHP, tienden a bioacumularse y a adsorberse en la materia orgánica, lo que explica por qué su concentración en agua subterránea puede ser ligeramente mayor, en comparación con el agua superficial. Por otro lado, los DE con menor $\text{Log } K_{ow}$, como el BPA, son más solubles y tienden a ser más frecuentes en agua. Sin embargo, existen otros factores que no se están considerando en este trabajo.
11. Respecto a los resultados del análisis químico de los puntos de agua subterránea revelan que las concentraciones de BPA, DEHP y BSA se encuentran similares respecto al intervalo de magnitud que las muestras de agua superficial. Esto indica que el agua del acuífero está siendo afectada por la infiltración de las descargas en el río Santa Catarina, lo que provoca un impacto perjudicial en la calidad del agua de los acuíferos poco profundos.
12. Es importante considerar otros factores que influyen en la concentración de los DE, como la naturaleza del suelo, su volatilidad, los procesos de atenuación durante la infiltración y el transporte. En algunos casos, los acuíferos vulnerables, como los kársticos con niveles freáticos pocos profundos, pueden mostrar concentraciones de DE excepcionalmente altas en el agua subterránea, similares a las del agua superficial. En este caso, el $\text{LOG } K_{ow}$ no es lo más adecuado para analizar la difusión y/o el transporte de los contaminantes.
13. La correlación de Spearman entre los DE y los parámetros fisicoquímicos fue determinado que, mostraron una correlación significativa negativa. Sin embargo, se mostró una correlación moderada entre los mismos DE, lo que hace que influya la probabilidad de la exposición conjunta de estos compuestos.

RECOMENDACIONES

1. Realizar estudios a largo plazo para monitorear las concentraciones de BPA, DEHP y BSA en aguas superficiales y subterráneas. Esto permitirá observar las tendencias y los cambios a lo largo del tiempo.
2. Ampliar la extensión geográfica de la investigación para incluir otras regiones, ríos y acuíferos. Esto ayudará a comprender mejor la distribución y comportamiento de los DE.
3. Identificar a fondo las fuentes específicas de los DE (descargas industriales y agrícolas).
4. Evaluar el impacto del cambio climático en la dispersión y concentración de los DE. Cambios en las tendencias de precipitación y temperatura, debido a que pudiesen influir en el comportamiento de los DE en el ambiente.
5. Realizar estudios comparativos en otras matrices ambientales, tales como suelo y agua para poder clarificar como se lleva a cabo el transporte de estas sustancias.
6. Incorporar la identificación y cuantificación de una gama más amplia de contaminantes, incluyendo otros DE, productos farmacéuticos, etc.

ANEXOS

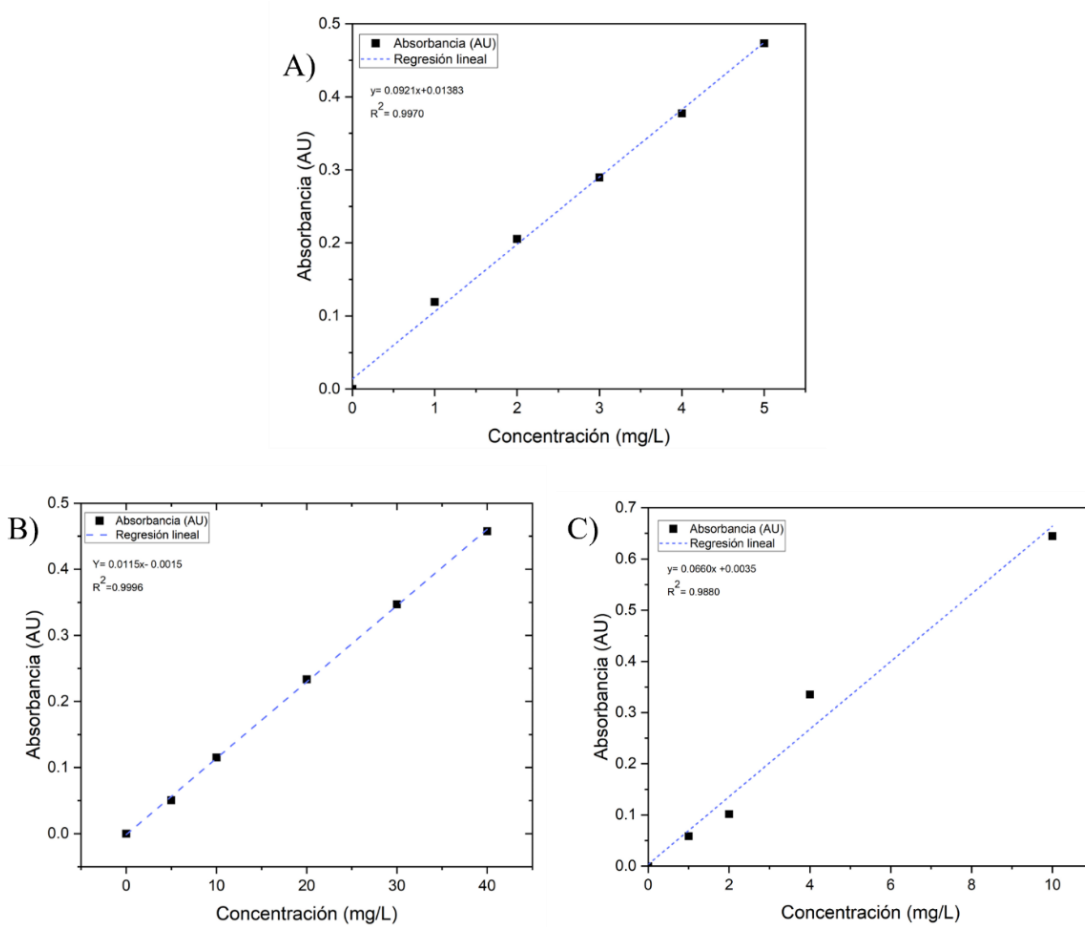


Figura 37. Curvas de calibración correspondientes a: A) BPA, B) DEHP y C) BSA

BIBLIOGRAFÍAS CONSULTADAS

- Acconcia, F., Pallottini, V., & Marino, M. (2015). Molecular mechanisms of action of BPA. *Dose-response*, 13(4). <https://doi.org/10.1177/1559325815610582>.
- Acuña Hernández, D. G. (2018). Efecto del bisfenol A sobre la maduración del ovocito a través de la alteración en el cierre de las uniones Gap en el complejo ovocito-células de la cúmula [Tesis doctoral, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional]. Repositorio Institucional.
- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. (1988). *Sistema Integrado de Información sobre Riesgos. Bisfenol A; CASRN 80-05-7. Resumen de la evaluación química* [Resumen]. Recuperado el 29 de julio de 2019, de https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0356_summary.pdf#nameddest=rfd
- Azzouz, A., & Ballesteros, E. (2014). Trace analysis of endocrine disrupting compounds in environmental water samples by use of solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometry detection. *Journal of chromatography A*, 1360, 248-257. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.059>
- Andrade Eiroa, A., Canle, M., Leroy-Cancellieri, V., & Cerdà, V. (2016). Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80, 641-654.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution* (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439833544>
- Benjamin, S., Masai, E., Kamimura, N., Takahashi, K., Anderson, R. C., & Faisal, P. A. (2017). Phthalates impact human health: epidemiological evidences and plausible mechanism of action. *Journal of hazardous materials*, 340, 360-383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.036>
- Benotti, M. J., Snyder, S. A. (2009). Pharmaceutical and endocrine disrupting compounds: implications for ground water replenishment with recycled water. *Ground Water*, 47 (4), 499-502. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2009.00587.4.x>
- Bono Blay, F., Guart, A., de la Fuente, B., Pedemonte, M., Pastor, M. C., Borrell, A., & Lacorte, S. (2012). Survey of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and herbicides in Spanish source waters intended for bottling. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 3339-3349. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0851-y>
- Boshir Ahmed, M., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo W., Thomaidis, N. S., Xu, J., (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323(A), 274-298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>

- Borrirukwisitsak, S., Keenan, H. E., & Gauchotte-Lindsay, C. (2012). Effects of salinity, pH and temperature on the octanol-water partition coefficient of bisphenol A. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(5), 460. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.267>
- Bouwer, E. J., & Zehnder, A. J. (1993). Bioremediation of organic compounds—putting microbial metabolism to work. *Trends in biotechnology*, 11(8), 360-367. [https://doi.org/10.1016/0167-7799\(93\)90159-7](https://doi.org/10.1016/0167-7799(93)90159-7)
- Bunting, S. Y., Lapworth, D. J., Crane, E. J., Grima-Olmedo, J., Koroša, A., Kuczyńska, A., ... & Lopez, B. (2021). Emerging organic compounds in European groundwater. *Environmental Pollution*, 269, 115945. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115945>
- Calderón Moreno, G. M., Vergara-Sánchez, J., Saldarriaga-Noreña, H., García-Betancourt, M. L., Domínguez-Patiño, M. L., Moeller-Chávez, G. E., ... & Murillo-Tovar, M. A. (2019). Occurrence and risk assessment of steroidal hormones and phenolic endocrine disrupting compounds in surface water in Cuautla River, Mexico. *Water*, 11(12), 2628. <https://doi.org/10.3390/w11122628>
- Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
- Cantonwine, D., Meeker, J. D., Hu, H., Sánchez, B. N., Lamadrid-Figueroa, H., Mercado-García, A., Fortenberry, G. Z., Calafat, A. M., & Téllez-Rojo, M. M. (2010). Bisphenol a exposure in Mexico City and risk of prematurity: a pilot nested case control study. *Environmental health : a global access science source*, 9, 62. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-9-62>
- Cao, X. L. (2008). Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1178(1-2), 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.095>
- Cariati, F., D'Uonno, N., Borrillo, F., Iervolino, S., Galdiero, G., & Tomaiuolo, R. (2019). Bisphenol a: an emerging threat to male fertility. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 17(1), 1-8. <https://doi.org/10.1186/s12958-018-0447-6>
- Catalán J., (1969), Química del Agua. Editorial Blumer, España.
- Chen, J.A., Li, X., Li, J., Cao, J., Qiu, Z., Zhao, Q., Xu, C., Shu, W., (2007b). Degradation of environmental endocrine disruptor di-2-ethylhexyl phthalate by a newly discovered bacterium, *Microbacterium* sp. strain CQ0110Y. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 74, 676-682. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0700-3>
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39 (19), 4797–4807. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.015>

- Cohen, M. A. (2005). El agua en la frontera México-Estados Unidos: reto político-ambiental. *Espacio Abierto*, 14(2), 0.
- CONAGUA. (2022). *Pronóstico climático: Temperatura y lluvia - 2022*. Servicio Meteorológico Nacional.
<https://smn.conagua.gob.mx/tools/DATA/Climatolog%C3%ADa/Pron%C3%B3stico%20clim%C3%A1tico/Temperatura%20y%20Lluvia/PREC/2022.pdf>
- CONAGUA. (2023). Pronóstico climático: Temperatura media y lluvia. Servicio Meteorológico Nacional.
<https://smn.conagua.gob.mx/tools/DATA/Climatolog%C3%ADa/Pron%C3%B3stico%20clim%C3%A1tico/Temperatura%20y%20Lluvia/TMED/2023.pdf>
- Cruz-López, A., Dávila-Pórcel, R. A., de León-Gómez, H., Rodríguez-Martínez, J. M., Suárez-Vázquez, S. I., Cardona-Benavides, A., ... & del Socorro Espino-Valdes, M. (2020). Exploratory study on the presence of bisphenol A and bis (2-ethylhexyl) phthalate in the Santa Catarina River in Monterrey, NL, Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 1-13.
<https://doi.org/10.1007/s10661-020-08446-4>.
- Custodio E. & Llamas M.R. (1976). Hidrología subterránea. Segunda edición. Omega. Tomo I. Barcelona.
- De Groote, P., Jonas, A.M., Devaux, J., Godard, P., (2001). Melt properties and crystal morphology of polydodecamide plasticized by benzenesulfonamides. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 39, 2022–2034. <https://doi.org/10.1002/polb.1178>
- De la Garza Garza, C. M. (1998). El agua y la sociedad: Abastecimiento y contaminación del agua en el Área Metropolitana de Monterrey, N.L. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León.
- De León-Gómez, H., Martín del Campo-Delgado, M. A., Esteller-Alberich, M. V., Velasco-Tapia, F., Alva-Niño, E., & Cruz-López, A. (2020). Assessment of nitrate and heavy metal contamination of groundwater using the heavy metal pollution index: case study of Linares, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 79, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09164-3>
- De Mendonça Ochs, S., Souza, T. M., de Lima Sobrinho, R., de Oliveira, R. B., Bernardes, M. C., & Netto, A. D. P. (2023). Simultaneous evaluation of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in water samples from the impacted urban Jacarepaguá Lagoon System (Rio de Janeiro, Brazil) by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Science of The Total Environment*, 858, 160033. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160033>
- De Moura Carrara, S. M. C., Morita, D. M., & Boscov, M. E. G. (2011). Biodegradation of di (2-ethylhexyl) phthalate in a typical tropical soil. *Journal of hazardous materials*, 197, 40-48.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.058>

- De Sousa, L. N., Marques, T. F., Bernardo, G. P., Bernardo, L. P., Parente, L. L. T., Parente, R. E. L. T., & Malheiro, D. R. (2018). Endocrine disruptors: bisphenol A and its relation with obesity. *Amadeus International Multidisciplinary Journal*, 2(4), 41-49. <https://doi.org/10.14295/aimj.v2i4.26>
- Díaz Torres, E., Gibson, R., González-Farías, F., Zarco-Arista, A. E., & Mazari-Hiriart, M. (2013). Endocrine disruptors in the Xochimilco wetland, Mexico City. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1586-1>
- Díaz, A., & Peña-Alvarez, A. (2017). A simple method for the simultaneous determination of pharmaceuticals and personal care products in river sediment by ultrasound-assisted extraction followed by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of chromatographic science*, 55(9), 946-953. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmx058>
- Dueñas Moreno, J., Mora, A., Cervantes-Avilés, P., & Mahlknecht, J. (2022). Groundwater contamination pathways of phthalates and bisphenol A: origin, characteristics, transport, and fate-A review. *Environment International*, 107550. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107550>
- Duin, M.J., Nuijens, J.M., 1981. High pressure liquid chromatographic determination of ptoluenesulfonamide in ice-cream and whipped cream. *De Warenchemicus (Netherlands)* 11, 73–83.
- Durán Alvarez, J. C., Prado, B., Ferroud, A., Juayerk, N., Jiménez-Cisneros, B. (2014). Sorption, desorption and displacement of ibuprofen, estrone and 17b estradiol in wastewater irrigated and rain fed agricultural soils, *The Science of Total Environment*, 473-474, 189-198. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.018>
- Ebele, A. J., Abdallah, M. A. E., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging contaminants*, 3(1), 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- ECHA & EFSA, 2018. European Chemicals Agency (ECHA) and European Food Safety (EFSA) with Support from the Joint Research Centre (JRC), Guidance for the Identification of Endocrine Disruptors in the Context of Regulations (EU) No 528/2012 and (EC) No 1107/2009, (Pre-publication Version; June 2018), vol. 16, pp. 1e135
- EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids (CEF). (2015). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. *EFSA Journal*, 13(1), 3978. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3978>
- Elliani, R., Tagarelli, A., & Naccarato, A. (2023). Assessment of benzothiazoles, benzotriazoles and benzenesulfonamides in environmental waters using an optimized combination of microextraction by packed sorbent with programmed temperature vaporization-Gas Chromatography Tandem-Mass Spectrometry. *Talanta*, 258, 124410. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124410>

- Estrada, F., Calderón Bustamante, Ó., Raga, G., Altamirano del Carmen, M. Á., Torres, V., & Zavala-Hidalgo, J. (2023). Cambio climático en México: observaciones y proyecciones. En *Estado y perspectivas del cambio climático en México: Un punto de partida* (pp. 11-30). CDMX: Programa de Investigación en Cambio Climático / Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático. <https://cambioclimatico.unam.mx/wp-content/uploads/2023/11/estado-y-perspectivas-del-cambio-climatico-en-mexico-un-punto-de-partida-unam.pdf>
- Fang, F., Easter, K. W., & Brezonik, P. L. (2005). Point-Nonpoint Source Water Quality Trading: A Case Study In The Minnesota River Basin 1. *Jawra Journal of the American Water Resources Association*, 41(3), 645- 657. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2005.tb03761.x>
- Farounbi, A. I., & Ngqwala, N. P. (2020). Occurrence of selected endocrine disrupting compounds in the eastern cape province of South Africa. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(14), 17268-17279. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08082-y>
- Félix Cañedo, T. E., Durán-Álvarez, J. C., & Jiménez-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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.088>
- Fondo de Agua Metropolitano de Monterrey. (2018). Plan Hídrico Nuevo León 2050. Recuperado de <https://famm.mx/wp-content/uploads/2018/10/Plan-H%C3%ADdrico-NL-2050.pdf>
- Gallart-Ayala, H., Moyano, E., & Galceran, M. T. (2010). On-line solid phase extraction fast liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of bisphenol A and its chlorinated derivatives in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(21), 3511-3518. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.03.028>
- Gatidou, G., Thomaidis, N. S., Stasinakis, A. S., & Lekkas, T. D. (2007). Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1138(1-2), 32-41. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.10.037>
- Gibson, R., Becerril-Bravo, E., Silva-Castro, V., Jiménez, B. (2007). Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewater and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1169 (1-2), 31-39. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.08.056>
- Gómez Toledano, R. M., Arenas, M. I., Vélez-Vélez, E., Saura, M., & Bosch, R. J. (2021). New Evidence of Renal and Cardiovascular Alterations Promoted by Bisphenol A. *Biomolecules*, 11(11), 1649. <https://doi.org/10.3390/biom11111649>
- Gutiérrez Bouzán, M. C., & Droguet, M. (2002). La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor. Gutiérrez, MC; Droguet, M." La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor". *Boletín Intexter*, 122, p. 35-41.

- Heberer, T., Stan, H.J., 1994. N-(phenylsulfonyl)-sarcosine a new contaminant in sewage farm ground-water. *Fresenius Environ Bull.* 3, 639–643. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(98\)00058-7](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(98)00058-7)
- Helenkár, A., Sebők, Á., Záray, G., Molnár-Perl, I., & Vasanits-Zsigrai, A. (2010). The role of the acquisition methods in the analysis of the non-steroidal anti-inflammatory drugs in Danube River by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 82(2), 600-607. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.05.014>
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., & Marcé, R. M. (2014). An overview of analytical methods and occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 62, 46-55. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.017>
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., & Angerer, J. (2007). Phthalates: toxicology and exposure. *International journal of hygiene and environmental health*, 210(5), 623-634. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.07.011>
- Huang, P. C., Tien, C.-J., Sun, Y.-M., Hsieh, C.-Y., Lee, C.-C., (2008a). Occurrence of phthalates in sediment and biota: relationship to aquatic factors and the biotasediment accumulation factor. *Chemosphere* 73, 539-544. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.019>
- Huang, Y. Q., Wong, C. K. C., Zheng, J. S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlström, B., ... & Wong, M. H. (2012). Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment international*, 42, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.04.010>
- INEGI (2001). Vivienda, 2000. *Tenencia de la vivienda*.
- INEGI (2020). Territorio. Climas. Recuperado de: <https://cuentame.inegi.org.mx/territorio/climas.aspx?tema=T>
- INEGI. (2022). Censo de Población y Vivienda. México. Instituto Nacional de Estadística y geografía.
- Jiménez Cisneros, B., Torregrosa y Armentia, M.L., Aboites Aguilar, L. (2010). El agua en México: cauces y encauces. México: Academia Mexicana de Ciencias, Comisión Nacional del Agua.
- Jiménez-Migallón, A. (1996). Características de la degradación térmica de los plásticos vinílicos. Tesis doctoral, Universidad de Alicante.
- Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C. R., Brighty, G., & Sumpter, J. P. (1998). Widespread sexual disruption in wild fish. *Environmental science & technology*, 32(17), 2498-2506. <https://doi.org/10.1021/es9710870>
- Jones Lepp, T. L., & Stevens, R. (2007). Pharmaceuticals and personal care products in biosolids/sewage sludge: the interface between analytical chemistry and regulation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1173-1183. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0942-z>

- Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., de Alda, M. L., Pujades, E., & Barceló, D. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of the total environment*, 440, 82-94. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.029>
- Jurado, A., Walther, M., Díaz-Cruz, M. S. (2019). Occurrence, fate and environmental risk assessment of the organic microcontaminants included in the Watch Lists set by EU Decisions 2015/495 and 2018/840 in the groundwater of Spain, *Science of the Total Environment*, 663, 285-296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.270>
- Kadasala, N. R., Narayanan, B., & Liu, Y. (2016). International trade regulations on BPA: Global health and economic implications. *Asian Development Policy Review*, 4(4), 134-142. <https://doi.org/10.3390/w15203573>
- Kim, W. S., Do, A., Yeh, D., & Cunningham, J. (2014). Extraction of bisphenol-A and 17 β -estradiol from water samples via solid-phase extraction (SPE). *Reviews in analytical chemistry*, 33(1), 59-77. <https://doi.org/10.1515/revac-2013-0016>
- Kueseng, P., Thavarungkul, P., & Kanatharana, P. (2007). Trace phthalate and adipate esters contaminated in packaged food. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42(5), 569-576. <https://doi.org/10.1080/03601230701389488>
- Lamastra, L., Balderacchi, M., & Trevisan, M. (2016). Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX*, 3, 459-476. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2016.05.008>
- Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., Ward, R.S. (2012). Emerging organic contaminant in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*. 163, 287-303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Lewis, R. C., Meeker, J. D., Peterson, K. E., Lee, J. M., Pace, G. G., Cantoral, A., & Téllez-Rojo, M. M. (2013). Predictors of urinary bisphenol A and phthalate metabolite concentrations in Mexican children. *Chemosphere*, 93(10), 2390–2398. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.038>
- Li, P., Karunanidhi, D., Subramani, T., & Srinivasamoorthy, K. (2021). Sources and consequences of groundwater contamination. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 80, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00805-z>
- Liao, C., Kim, U. J., & Kannan, K. (2018). A review of environmental occurrence, fate, exposure, and toxicity of benzothiazoles. *Environmental science & technology*, 52(9), 5007-5026. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05493>.
- Liu, Y., Chen, Z., & Shen, J. (2013). Occurrence and removal characteristics of phthalate esters from typical water sources in Northeast China. *Journal of analytical methods in chemistry*, 2013(1), 419349. <https://doi.org/10.1155/2013/419349>

- Lopez Murillo, Ossiell Francisco. (2013). Propuesta de un método para el análisis de nimesulida por cromatografía de líquidos de alta resolución (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México. Recuperado de <https://repositorio.unam.mx/contenidos/209557>
- López Velázquez, K. (2021). Degradación fotocatalítica de una mezcla de disruptores endocrinos detectados en agua residual municipal utilizando el catalizador Fe-BiOBr-N bajo radiación visible (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León.
- López Velázquez, K., Guzmán-Mar, J. L., Saldarriaga-Noreña, H. A., Murillo-Tovar, M. A., Hinojosa-Reyes, L., & Villanueva-Rodríguez, M. (2021). Occurrence and seasonal distribution of five selected endocrine-disrupting compounds in wastewater treatment plants of the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: the role of water quality parameters. *Environmental Pollution*, 269, 116223 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116223>
- Martinez, E., Gans, O., Weber, H., & Scharf, S. (2004). Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in water samples by high-performance liquid chromatography with electrospray mass spectrometry detection. *Water Science and Technology*, 50(5), 157-163. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0323>
- Martínez Ibarra, A., Martínez Razo, L. D., Vázquez Martínez, E. R., Martínez-Cruz, N., Flores Ramírez, R., García Gómez, E., López López, M., Ortega González, C., Camacho Arroyo, I., & Cerbón, M. (2019). Unhealthy Levels of Phthalates and Bisphenol A in Mexican Pregnant Women with Gestational Diabetes and Its Association to Altered Expression of miRNAs Involved with Metabolic Disease. *International journal of molecular sciences*, 20(13), 3343. <https://doi.org/10.3390/ijms20133343>
- Martínez Quiroga, G. E. (2018). *Caracterización geológica del Río Santa Catarina como base para la elaboración de estudios ambientales de contaminación y abastecimiento de agua potable para el área metropolitana de Monterrey (AMM)* (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León).
- McLafferty, F. W., & Tureček, F. (1993). *Understanding mass spectra: A basic approach* (2nd ed.). University Science Books.
- Meffe, R., & de Bustamante, I. (2014). Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: a first overview of the situation in Italy. *Science of the Total Environment*, 481, 280-295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.053>
- Melo, S. M., & Brito, N. M. (2014). Analysis and occurrence of endocrine disruptors in Brazilian water by HPLC-fluorescence detection. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 1-7. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1783-y>

- Menéndez, Y. P., Fernández, E. D., & García, S. O. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. Dialnet. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4754453>
- Meng, X. Z., Wang, Y., Xiang, N., Chen, L., Liu, Z., Wu, B., ... & Ebinghaus, R. (2014). Flow of sewage sludge-borne phthalate esters (PAEs) from human release to human intake: implication for risk assessment of sludge applied to soil. *Science of the Total Environment*, 476, 242-249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.007>
- Metalf & Eddy., (1995). Ingeniería de aguas residuales, tratamiento, vertido y reutilización. Volumen 1. McGraW-Hill
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica (4ª ed.). Pearson Prentice Hall.
- Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2010). Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge–Fate of bisphenol A. *Chemosphere*, 78(8), 923-941. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.053>
- Mukhopadhyay, M., & Chakraborty, P. (2021). Plasticizers and bisphenol A: Emerging organic pollutants along the lower stretch of River Ganga, north-east coast of the Bay of Bengal. *Environmental Pollution*, 276, 116697. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116697>
- Murphy, L., Mérida-Ortega, Á., Cebrián, M. E., Hernández-Garciadiego, L., Gómez-Ruiz, H., Gamboa-Loira, B., & López-Carrillo, L. (2019). Exposure to bisphenol A and diabetes risk in Mexican women. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 26332-26338. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05731-9>
- Naccarato, A., Gionfriddo, E., Sindona, G., & Tagarelli, A. (2014). Simultaneous determination of benzothiazoles, benzotriazoles and benzosulfonamides by solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in environmental aqueous matrices and human urine. *Journal of Chromatography A*, 1338, 164-173. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.089>
- Nikolenko, O., Pujades, E., Teixidó, M., Sáez, C., & Jurado, A. (2023). Contaminants of emerging concern in the urban aquifers of Barcelona: Do they hamper the use of groundwater?. *Chemosphere*, 140023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140023>
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano, Límites permisibles de calidad del agua. Diario Oficial de la Federación, 22 de abril de 2021.
- Norville Z. N., Shilton A., Guieysse, B. (2016). Emerging contaminant degradation and removal in algal wastewater treatment ponds: identifying the research gaps. *Journal of Hazardous Materials*, 313(5), 291-309. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.085>

- Notardonato, I., Russo, M.V., Avino, P., 2018. Phthalates and bisphenol-A residues in water samples: An innovative analytical approach. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* 29 (4), 831–840. <https://doi.org/10.1007/s12210-018-0745-0>
- Offiong, N. A. O., Inam, E. J., & Edet, J. B. (2019). Preliminary review of sources, fate, analytical challenges and regulatory status of emerging organic contaminants in aquatic environments in selected African countries. *Chemistry Africa*, 2, 573-585. <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00079-6>
- Olea Serrano, N., Fernández Cabrera, M. F., & Martín Olmedo, P. (2001). Disruptores endocrinos. El caso particular de los xenobióticos estrogénicos. II Estrógenos sintéticos. *Revista De Salud Ambiental*, 1(2), 64–72. Recuperado a partir de <https://ojs.diffundit.com/index.php/rsa/article/view/426>
- Olguín, L., & Rodríguez, H. M. (2004). Métodos en Biotecnología; cromatografía de gases. *Instituto de Biotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México*.
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment international*, 71, 46-62. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>
- Patiño, Y., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en ciencias e ingeniería*, 5(2), 1-20.
- Peniche Pávila, H. A. (2014). Síntesis de bencenosulfonamidas a partir de 4-fenil-p-sustituidos-2-aminotiazoles (Tesis de Licenciatura). Universidad Autónoma de Yucatán.
- Peña Álvarez, A., & Castillo Alanís, 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). *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 18(1), 29-42. <https://doi.org/10.1016/j.recqb.2015.05.003>
- Pignotti, E., & Dinelli, E. (2018). Distribution and partition of endocrine disrupting compounds in water and sediment: Case study of the Romagna area (North Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 195, 66-77. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.008>
- Poerschmann, J., Trommler, U., & Górecki, T. (2010). Aromatic intermediate formation during oxidative degradation of Bisphenol A by homogeneous sub-stoichiometric Fenton reaction. *Chemosphere*, 79(10), 975-986. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.030>
- Pol Herrero, F., Borrull, F., Pocurull, E., & Marcé, R. M. (2014). An overview of analytical methods and occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 62, 46-55. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.02.007>
- Quirós-Alcalá, L., Eskenazi, B., Bradman, A., Ye, X., Calafat, A. M., & Harley, K. (2013). Determinants of urinary bisphenol A concentrations in Mexican/Mexican--American pregnant women. *Environment international*, 59, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.05.016>

- Quan, C. S., Liu, Q., Tian, W. J., Kikuchi, J., & Fan, S. D. (2005). Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical, di-2-ethylhexyl phthalate, by *Bacillus subtilis* No. 66. *Applied microbiology and biotechnology*, 66, 702-710. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1683-6>
- Quevauviller, P. (2005). Groundwater monitoring in the context of EU legislation: reality and integration needs. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(2), 89-102. <https://doi.org/10.1039/B413869B>
- Ramírez Gallegos, D. G. (2017). Caracterización Hidrogeoquímica de metales pesados en el río Santa Catarina/ Monterrey, Nuevo León. (Tesis de Licenciatura). Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Rashtian, J., Chavkin, D. E., & Merhi, Z. (2019). Water and soil pollution as determinant of water and food quality/ contamination and its impact on female fertility. *Reproductive Biology Endocrinology*, 17(5), 1–13. <https://doi.org/10.1186/s12958-018-0448-5>.
- Rochester, J. R. (2013). Bisphenol A and human health: a review of the literature. *Reproductive toxicology*, 42, 132-155. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008>
- Rodríguez, E. M., Fernández, G., Klammerth N., Maldonado, M. I., Álvarez, P. M., & Malato, S. (2010). Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 228-237. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.027>
- Ronderos Lara, J. G. (2022). Distribución de Fármacos y Compuestos Disruptores Endócrinos entre Agua Natural Superficial y Sedimento (Tesis de Doctorado). Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos.
- Ronderos Lara, J. G., Saldarriaga-Noreña, H., Murillo-Tovar, M. A., Alvarez, L., Vergara-Sánchez, J., Barba, V., y Guerrero-Alvarez, J. A. (2022). Distribution and Estrogenic Risk of Alkylphenolic Compounds, Hormones and Drugs Contained in Water and Natural Surface Sediments, Morelos, Mexico. *Separations*, 9(1), 19. <https://doi.org/10.3390/separations9010019>
- Ronderos Lara, J. G., Saldarriaga-Noreña, H., Reyes-Romero, P. G., Chávez-Almazán, L. A., Vergara-Sánchez, J., Murillo-Tovar, M. A., & Torres-Segundo, C. (2020). Emerging Compounds in Mexico: Challenges for Their Identification and Elimination in Wastewater. In *Emerging Contaminants. IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93909>
- Sacristán, L. M. (2022). *¿Qué es el sistema endocrino?* SALUTECA. Recuperado de <https://www.saluteca.com/el-sistema-endocrino/>
- Samandra, S., Johnston, J. M., Jaeger, J. E., Symons, B., Xie, S., Currell, M., ... & Clarke, B. O. (2022). Microplastic contamination of an unconfined groundwater aquifer in Victoria, Australia. *Science of the Total Environment*, 802, 149727. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149727>

- Sánchez Avila, J., Bonet, J., Velasco, G., & Lacorte, S. (2009). Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment*, 407(13), 4157-4167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.016>
- Salgueiro González, N. (2015). *Estudio de disruptores endocrinos en el medio ambiente* (Tesis de doctorado). Universidad de Coruña
- Sampieri, R. H., Collado, C. F., & Lucio, P. B. (2014). *Metodología de la investigación* (6th ed.). McGraw-Hill Education.
- SEMARNAT. (2018). Compendio de estadísticas ambientales. SEMARNAT. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/compendio_2018/dgeiawf.semarnat.gob.mx_8080/ibi_apps/WFServleta0c5.html
- Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey (SAyD) (2023). Nuevo León informa. Recuperado de: https://www.sadm.gob.mx/SADM/archivos/uploaded_files/01_NUEVO_LEON_INFORMA_01_DE_FEBRERO_2023.pdf
- Shaaban, H., Mostafa, A., Alqarni, A. M., Almohamed, Y., Abualrahi, D., Hussein, D., & Alghamdi, M. (2022). Simultaneous determination of bisphenol A and its analogues in foodstuff using UPLC-MS/MS and assessment of their health risk in adult population. *Journal of Food Composition and Analysis*, 110, 104549. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104549>
- Shehab, Z. N., Jamil, N. R., & Aris, A. Z. (2020). Occurrence, environmental implications and risk assessment of Bisphenol A in association with colloidal particles in an urban tropical river in Malaysia. *Scientific Reports*, 10(1), 20360. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77454-8>
- Sigma Aldrich. (s. f.). Benzenosulfonamida. Merck. Recuperado el 10 de noviembre de 2022. https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Benzenesulfonamide,MDA_CHEM-821959
- Silva Castro, V. (2008). Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento del Valle de Tula (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, Hidalgo.
- Stavric, B., & Klassen, R. (1975). Preservatives and artificial sweeteners. *Journal-Association of Official Analytical Chemists*, 58(3), 427-432.
- Strong, M. J., Garruto, R. M., Wolff, A. V., Chou, S. M., Fox, S. D., & Yanagihara, R. (1991). N-butyl benzenesulfonamide: a neurotoxic plasticizer inducing a spastic myelopathy in rabbits. *Acta Neuropathologica*, 81, 235-241. <https://doi.org/10.1007/BF00305863>
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Thurman, E. Michael. (1998). *Solid Phase Extraction*. United States of America: A Wiley-Interscience Publications.

- Tran, H.T., Lin, C., Bui, X.-T., Nguyen, M.K., Cao, N.D.T., Mukhtar, H., Hoang, H.G., Varjani, S., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., (2022). Phthalates in the environment: characteristics, fate and transport, and advanced wastewater treatment technologies. *Bioresour. Technol.* 344, 126249. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126249>
- U.S. Environmental Protection Agency. (n.d.). National primary drinking water regulations: Phthalates. Retrieved from <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic>
- Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., & Welshons, W. V. (2007). Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, 24(2), 139–177. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010>
- Virkutyte, J., & Varma, R. (2010). *Treatment of micropollutants in water and wastewater*. IWA Publishing. Recuperado de <http://library.oapen.org/handle/20.500.12657/25913>
- Virkutyte, J., Varma, R.S. & Jegatheesan, V. (2010). *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*, IWA Publishing, London. <https://doi.org/10.2166/9781780401447>
- Vos, J. G., Dybing, E., Greim, H. A., Ladefoged, O., Lambré, C., Tarazona, J. V., ... & Vethaak, A. D. (2000). Health effects of endocrine-disrupting chemicals on wildlife, with special reference to the European situation. *Critical reviews in toxicology*, 30(1), 71-133. <https://doi.org/10.1080/10408440091159176>
- Wang, C., Guo, Y., Feng, L., Pang, W., Yu, J., Wang, S. & Wang, Y. (2022). Fate of phthalates in a river receiving wastewater treatment plant effluent based on a multimedia model. *Water Science & Technology*, 86(9), 2124-2137. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.347>
- Wang, H., Tang, S., Zhou, X., Gao, R., Liu, Z., Song, X., & Zeng, F. (2022). Urinary concentrations of bisphenol analogues in the south of China population and their contribution to the per capital mass loads in wastewater. *Environmental Research*, 204, 112398. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112398>
- Watanabe, N., Bergamaschi, B. A., Loftin, K. A., Meyer, M. T., & Harter, T. (2010). Use and environmental occurrence of antibiotics in freestall dairy farms with manured forage fields. *Environmental science & technology*, 44(17), 6591-6600. <https://doi.org/10.1021/es100834s>
- Waters. (2021). Productos Oasis para extracción de muestras. *Waters*. Recuperado de [Productos de extracción de muestras Oasis | Waters](#)
- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 231(Pt 1), 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
- Yang, C. Y., Chang, M. L., Wu, S. C., & Shih, Y. H. (2016). Sorption equilibrium of emerging and traditional organic contaminants in leafy rape, Chinese mustard, lettuce and Chinese cabbage. *Chemosphere*, 154, 552-558. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.111>

- Yang, Oneyeol, Hye Lim Kim, Jong-Il Weon, y Young Rok Seo. (2015). Endocrine-disrupting Chemicals: Review of Toxicological Mechanisms Using Molecular Pathway Analysis. *Journal of Cancer Prevention* 20(1):12–24. <https://doi.org/10.15430/JCP.2015.20.1.12>
- Ye, H., Zhao, B., Zhou, Y., Du, J., & Huang, M. (2021). Recent advances in adsorbents for the removal of phthalate esters from water: Material, modification, and application. *Chemical Engineering Journal*, 409, 128127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128127>
- Zaater, M. F., Tahboub, Y. R., & Al Sayyed, A. N. (2014). Determination of phthalates in Jordanian bottled water using GC–MS and HPLC–UV: environmental study. *Journal of chromatographic science*, 52(5), 447-452. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmt059>
- Zamora, J. R., (2009). Parámetros fisicoquímicos de dureza total en calcio y magnesio, pH, conductividad y temperatura del agua potable analizados en conjunto con las Asociaciones Administradoras del Acueducto, (ASADAS), de cada distrito de Grecia, cantón de Alajuela, noviembre. *Pensamiento Actual*, 9(12), 125-134
- Zolfaghari, M., Drogui, P., Seyhi, B., Brar, S. K., Buelna, G., & Dubé, R. (2014). Occurrence, fate and effects of Di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: A review. *Environmental Pollution*, 194, 281-293. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.07.014>
- Zou, Q. Y., Hong, S. L., Kang, H. Y., Ke, X., Wang, X. Q., Li, J., & Shen, Y. (2020). Effect of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on allergic rhinitis. *Scientific Reports*, 10(1), 14625. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71517-6>