

# Presencia de ftalatos en agua embotellada comercializada en la Ciudad de México y su migración durante el almacenamiento a diferentes temperaturas

• Marcela Vazquez • Rey Gutiérrez • J. Jesús Pérez •  
*Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco, México*

• Arturo Escobar •  
*Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco, México/Centro Nacional de Sanidad Agropecuaria, Cuba*

• Juan G. Rivera •  
*Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México*

• Salvador Vega\* •  
*Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco, México*

\*Autor para correspondencia

DOI: 10.24850/j-tyca-2017-05-06

## Resumen

Vazquez, M., Gutiérrez, R., Pérez, J. J., Escobar, A., Rivera, J. G., & Vega, S. (septiembre-octubre, 2017). Presencia de ftalatos en agua embotellada comercializada en la ciudad de México y su migración durante el almacenamiento a diferentes temperaturas. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 8(5), 91-103.

El objetivo de este estudio fue investigar la presencia de ftalatos en cuatro marcas de agua embotellada y evaluar el efecto de la temperatura en la migración a través del tiempo. Se realizó un muestreo durante seis meses de cuatro marcas comercializadas en la Ciudad de México, para determinar el contenido de esteres de ftalatos por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) y se evaluó la migración de los esteres de ftalato en el agua a partir de sus envases plásticos (1.5 l) a distintas temperaturas ( $8 \pm 2$  °C;  $22-25$  °C; y  $35 \pm 1$  °C) durante 70 días. En las cuatro marcas de agua embotellada se identificaron el ftalato de dibutilo (DBP, por sus siglas en inglés), ftalato de benzil butilo (BBP, por sus siglas en inglés) y ftalato de di-(2-etil-hexilo) (DEHP, por sus siglas en inglés), con una frecuencia de 54, 25 y 96%, respectivamente. En la marca 1, dos muestras sobrepasaron el límite permisible para este compuesto ( $6 \mu\text{g L}^{-1}$ ); mientras en los ftalatos DBP y BBP, sus valores se encuentran por debajo del límite umbral establecido por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos de  $455$  y  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. El DEHP fue el más abundante en las muestras investigadas. Se observó un incremento de DEHP a los 70 días, alcanzando la saturación en todos los tratamientos evaluados. Estos resultados alertan a las instancias reguladoras de la necesidad de contar con

## Abstract

Vazquez, M., Gutiérrez, R., Pérez, J. J., Escobar, A., Rivera, J. G., & Vega, S. (September-October, 2017). Presence of phthalates in bottled water sold in Mexico City and their migration when stored at different temperatures. *Water Technology and Sciences (in Spanish)*, 8(5), 91-103.

The objectives of this study were to research the presence of phthalates in 4 brands of bottled water and assess the effect of temperature on migration over time. Sampling was conducted over 6 months with 4 different water brands sold in Mexico City, in order to determine their phthalate ester content using high-performance liquid chromatography (HPLC). In addition, the migration of phthalate esters from their plastic containers (1.5 L) to the water was evaluated over 70 days at 3 temperatures ( $8 \pm 2$  °C;  $22-25$  °C;  $35 \pm 1$  °C). Dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP), and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) were identified in all 4 brands of bottled water, with frequencies of 54, 25 and 96%, respectively. Two samples of brand 1 exceeded the allowable limit for this compound ( $6 \mu\text{g L}^{-1}$ ), while DBP and BBP phthalate levels were below the limit set by United States Environmental Protection Agency (EPA) of 455 and  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. DEHP was the most abundant phthalate in the samples studied, which increased over the 70 days and reached saturation in all the treatments evaluated. These results alert regulatory agencies to the need to establish programs to monitor bottled water so as to evaluate DEHP and other phthalates that have been directly linked to endocrine diseases worldwide.

**Keywords:** Phthalates, bottled water, migration, temperature, storage.

programas de monitoreo para el DEHP y otros ftalatos que se han relacionado de forma directa con enfermedades endocrinas a nivel global.

**Palabras clave:** ftalatos, agua embotellada, migración, temperatura, almacenamiento.

Recibido: 19/04/2016

Aceptado: 01/04/2017

## Introducción

El consumo de agua embotellada en el mundo se ha incrementado de forma considerable no sólo en cantidad sino en variedad de formas comerciales. Asia, Europa y América del Norte son los mayores consumidores de agua embotellada con el 31, 28.2 y 23.7%, respectivamente, del consumo total (EFBW, 2016). El promedio per cápita por año de consumo de agua embotellada en el ámbito global osciló desde 4.6 l hasta 234 l en 2014, donde México es el principal consumidor, con un promedio de 234 l per cápita por año, seguido de Italia y los Emiratos Árabes, con 186 y 153.5 l, respectivamente (Casajuana & Lacorte, 2003; El Economista, 2010).

Hay diferentes categorías de agua embotellada según su origen: agua mineral natural, agua de manantial y agua potable embotellada (denominada agua tratada). Estas aguas embotelladas son reguladas por la Directiva 2009/54 / CE (UE, 2009) y la Directiva 98/83/CE (UE, 1998) para el análisis químico y pruebas microbiológicas.

Estudios recientes en México han demostrado la presencia de contaminantes químicos y microbiológicos en agua embotellada, donde sugieren se realicen programas de monitoreo que garantice la calidad e inocuidad de la misma, pues la presencia de tales elementos puede ser un peligro para la salud humana (Arévalo-Pérez, Martínez-León, Lemus-Pérez, & Rodríguez-Susa, 2014; Gutiérrez, Vega, Ortiz, & Schettino, 2012; Ortiz, Schettino, Gutiérrez, Díaz, & Vega, 2010).

En los últimos años se ha dado a conocer un listado de contaminantes emergentes, que se identifican como problemas importantes en la química ambiental y han despertado un

interés creciente por su potencial riesgo para la salud; entre ellos aparecen los ftalatos en agua embotellada (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012; Yang, Yen, & Wang, 2014).

Los esteres de ftalatos (EF) son empleados de forma amplia como aditivos en la manufactura de plástico, pinturas y cosméticos, para incrementar flexibilidad, transparencia y durabilidad (Kissin, Liu, Pollick, Brungard, & Chang, 2008). Existen más de 30 tipos de ftalatos, sin embargo los más utilizados son los siguientes: ftalato de di-(2-etil-hexilo) (DEHP, por sus siglas en inglés); ftalato de diisononilo (DINP, por sus siglas en inglés); ftalato de diisodécilo (DIDP, por sus siglas en inglés); ftalato de benzil butilo (BBP, por sus siglas en inglés), y ftalato de dibutilo (DBP, por sus siglas en inglés) (Cano, Cerezo, & Urbina, 2008). La concentración de estos plastificantes en una matriz varía de 1 a 80% del peso total de producto; tales interacciones son muy débiles y conducen a la lixiviación de los ftalatos, a partir de los materiales de plástico (Guart, Bono-Blay, Borrell, & Lacorte, 2014; Moreira, Andre, & Cardeal, 2014; Xu *et al.*, 2010). Por otra parte, existe un conjunto de factores que favorecen esta emigración, como pH, tiempo de contacto y temperatura de almacenamiento, entre otros (Guart *et al.*, 2014).

En México, los estudios de la presencia de ftalatos en agua embotellada son escasos y sólo se conoce un trabajo publicado en la *Revista Iberoamericana para la Investigación y el Desarrollo Educativo* (García, Bustamante, & García, 2013); por otra parte, existe una gran variedad de marcas de agua embotellada que se comercializan en la Ciudad de México y no se informa si las concentraciones de ftalatos se encuentran dentro de los valores recomendados por la Agencia de Protección de Medio Ambiente de

Estados Unidos (EPA) para diferentes ftalatos (EPA, 2015). Asimismo, no se conoce el efecto de la temperatura en las concentraciones de los esteres de ftalatos durante el almacenamiento.

Por todo lo anterior, el objetivo de este estudio fue detectar y cuantificar la presencia de esteres de ftalatos en cuatro marcas de agua embotellada comercializadas en la Ciudad de México y evaluar el efecto de la temperatura en la migración de esteres de ftalatos a través del tiempo.

## Materiales y métodos

### *Toma de muestras*

Se llevó a cabo un muestreo aleatorio de cuatro marcas de agua en establecimientos de autoservicio ubicados al sur de la Ciudad de México por un periodo de seis meses (de julio a diciembre de 2014), para un total de 24 muestras de agua embotellada en envases de plástico tipo PET en presentaciones de 1.5 l ( $n = 6$  muestras por marca). Tres de las marcas corresponden con las de mayor consumo en México (Profeco, 2007).

### *Efecto de la temperatura en la concentración de esteres de ftalatos durante el almacenamiento de aguas embotelladas*

A partir de un lote único proveniente de la marca 1 (número de lote: 159), en presentación de 1.5 l, se prepararon tres grupos de muestras para ser almacenadas a temperatura ambiente (22-25 °C); temperatura de refrigeración (8±2 °C) y temperatura de 35±1 °C, que fueron analizadas en el tiempo cero hasta los 70 días, con un intervalo de siete días entre los muestreos, para un total de 11 muestras por tratamiento.

### *Preparación de la muestras*

La extracción de la muestra se realizó mediante líquido-líquido, descrito por Amiridou y Voutsas (2011), con algunas modificaciones que a continuación se describen: se tomaron 250 ml de la muestra y se depositaron en un

embudo de separación de 500 ml; se agregaron 50 ml de *n*-hexano y la mezcla se agitó de modo vigoroso por un minuto; se dejó reposar durante cinco minutos; se repitió el proceso en dos ocasiones. Una vez que se separaron las dos fases (orgánica y acuosa), se desechó la fase acuosa y la fase orgánica se recuperó en un matraz redondo de 125 ml, pasándolo por un papel filtro (Whatman, núm. 2), con 1 g de sulfato de sodio anhidro; cada muestra se hizo por triplicado.

Posteriormente se unieron las fases orgánicas y se evaporó hasta sequedad a temperatura (40 °C) y presión constante en un rotoevaporador (Büchi, Alemania). La muestra se conservó en refrigeración (8±2 °C) hasta su análisis. Al momento de su análisis se resuspendió en 1 ml de acetonitrilo.

### *Análisis instrumental*

Los ftalatos se determinaron en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución, acoplado a un detector UV-visible a 230 nm (Hitachi Elite LaChrom), empleando una columna XTerra RP 18 (150 x 3 mm, con un tamaño de partícula de 5 µm), y como fase móvil un sistema de gradiente binario, donde la fase A está compuesta por metanol, y la fase B por agua destilada ultra pura (de 0 a 6 min, 50%, fase A; de 6 a 18 min, 70%, fase A; de 18 a 25 min, 100%, fase A, y de 25 a 30 min, 50%, fase A), para un tiempo total de 30 minutos, con un flujo de 0.7 ml min<sup>-1</sup> y un volumen de inyección de 20 µl, empleando un automuestreador (Hitachi L-2200).

### *Reactivos y materiales*

Los estándares de ftalatos: ftalato de dietilo (DEP, por sus siglas en inglés) (CAS núm. 84-66-2); ftalato de dibutilo (DBP) (CAS núm. 84-74-2); ftalato de di-(2-etil-hexilo) (DEHP) (CAS núm. 117-81-7), y ftalato de diisononilo (DINP) (CAS núm. 28553-12-0); todos, con una pureza entre 98 y 99.5%, fueron adquiridos en la empresa Sigma Aldrich Chemistry; mientras que el ftalato de benzil butilo (BBP) se adquirió de la compañía Supelco.

Todos los solventes orgánicos (grado HPLC) y los reactivos químicos (calidad reactivo) provienen de la casa comercial J. T. Baker.

El agua ultra pura se obtuvo a partir de un purificador ELGA Purelab Flex, con una conductividad de 18.2  $\Omega$ M.

#### Cuantificación y parámetros del desempeño del método

La identificación de los compuestos se efectuó mediante el método del estándar externo con el procesador de datos EZ Chrom Elite Versión 3.3.2 SP2, basado en los tiempos de retención y la cuantificación de los ftalatos, a partir del área bajo el pico (factor de respuesta, mVs) *versus* la curva de calibración. La linealidad del método fue probada con estándares de calibración en cinco niveles de concentración. Un ajuste lineal de las proporciones de los compuestos estudiados mostró altos coeficientes de correlación ( $R^2 > 0.999$ ). El límite de detección y cuantificación se procedió a partir de 3 y 10 veces el valor de la desviación estándar de la concentración más baja de la curva de calibración de cada ftalato ( $n = 7$ ); el límite de detección (LD) fue de 0.6, 0.3, 0.3, 1.9 y 0.7  $\mu\text{g l}^{-1}$  para DEP, DBP, BBP, DEHP y DINP, respectivamente; mientras que el límite de cuantificación (LQ) fue de 0.8, 0.3, 0.4, 2.6 y 0.9  $\mu\text{g l}^{-1}$  para DEP, DBP, BBP, DEHP y DINP, respectivamente. El recobrado se realizó con la menor concentración de cada ftalato en la curva de calibración (valor entre paréntesis), obteniendo valores de  $105.8 \pm 7.1$ ,  $104.1 \pm 1.4$ ,  $89.5 \pm 7.2$ ,  $83.3 \pm 4.7$  y  $60.3 \pm 2.9$  % para DEP (0.125  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ), DBP (0.062  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ), BBP (0.062  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ), DEHP (0.5  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) y DINP (0.25  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ), respectivamente. La repetibilidad y reproducibilidad para los diferentes ftalatos oscilaron entre 2.2 y 10.6, y 4.3 y 21.2, respectivamente. Los resultados de recobrados y precisión para los ftalatos mencionados están dentro de los intervalos establecidos por la NMKL (2009), la cual indica que el recobrado debe estar entre intervalo de confianza de 95% (promedio  $\pm$  2DS), y que la desviación típica de la repetibilidad (*Sr*) debe estar entre  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{2}{3}$  del valor de la desviación típi-

ca de la reproducibilidad (SR). En este análisis, *Sr* representó el 50.2% de SR.

#### Análisis estadístico

Se realizó un anova para el tratamiento estadístico de los resultados de las diferentes marcas, empleando el test de Kruskal–Wallis. Se analizó una regresión lineal en relación con la presencia de ftalato en función del tiempo. Se hizo un análisis descriptivo de todas las variables analizadas. Todos los análisis estadísticos se efectuaron mediante el paquete de *software InfoStat* versión 2010 (Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina).

#### Resultados y discusión

Existen más de 30 tipos de esteres de ftalatos empleados de forma indistinta en la industria del plástico. En nuestras condiciones analizamos cinco esteres de ftalatos en las diferentes marcas de agua embotelladas y sólo se identificaron tres compuestos: DBP, BBP y DEHP, con una frecuencia de 54, 25 y 96%, respectivamente.

En la figura 1 se muestra el patrón de ftalatos obtenidos por las diferentes marcas de agua embotelladas, no existiendo diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) para ninguno de los ftalatos entre las marcas. En el cuadro 1 se tienen las concentraciones obtenidas para los tres ftalatos identificados, donde el DEHP presentó la mayor concentración con relación a DBP y BBP en todas las marcas; en la marca 2 predominaron los tres ftalatos (66%), y en el resto de las marcas prevalecieron el DBP y DEHP.

En un estudio realizado en Tailandia, se analizaron los siguientes compuestos: DMP, DEP, DBP y DEHP en agua embotellada, con dos tipos de materiales (tereftalato de polietileno (PET) y polietileno (PE)), encontrando la mayor frecuencia en DMP, seguido de DEP, DEHP y DBP, con valores de 58, 33, 25 y 17%, respectivamente (Kanchanamayoon, Prapatpong, Chumwangwapee, & Chaithongrat, 2012). En Arabia Saudita, de seis marcas de

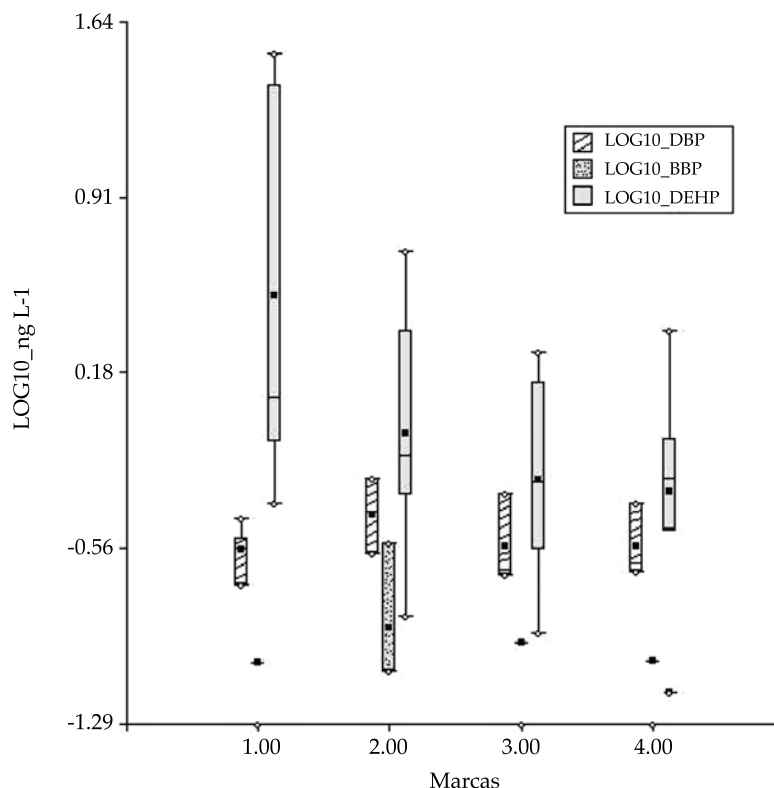


Figura 1. Resultados de ftalatos en diferentes marcas de agua embotellada comercializadas en la Ciudad de México (línea dentro de la caja = mediana; punto negro = media; líneas con bigotes y punto blanco = percentiles al 10 y 95%).

Cuadro 1. Presencia de esteres de ftalatos en diferentes marcas de agua embotellada comercializadas en la Ciudad de México.

Marcas	DBP ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )			BBP ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )			DEHP ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )		
	Mediana $\pm$ EE (n)	mín	máx	Mediana $\pm$ EE (n)	mín	máx	Mediana $\pm$ EE (n)	mín	máx
1	0.280 $\pm$ 0.040 (4)	0.200	0.370	0.090 $\pm$ 0 (1)			1.190 $\pm$ 6.860 (5)	0.430	32.390
2	0.400 $\pm$ 0.080 (4)	0.270	0.540	0.150 $\pm$ 0.070 (3)	0.090	0.290	0.720 $\pm$ 0.730 (6)	0.150	4.840
3	0.300 $\pm$ 0.080 (3)	0.220	0.470	0.110 $\pm$ 0 (1)			0.810 $\pm$ 0.290 (6)	0.120	1.830
4	0.240 $\pm$ 0.070 (3)	0.222	0.430	0.100 $\pm$ 0 (1)			0.560 $\pm$ 0.320 (6)	0.070	2.260

agua embotellada envasadas en PET y PE, se evaluaron seis ftalatos (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP y ftalato de di-n-octilo (DOP, por sus siglas en inglés)), encontrando la mayor concentración en el BBP (Mousa, Basheer, & Rahman-Al-Arfaj, 2013). En Jordania, un estudio hecho en agua embotellada analizó seis ftalatos (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP y DOP, y se identificaron sólo DBP, DEHP y DOP)

(Zaater, Tahboub, & Al-Sayyed, 2014). Estos estudios, así como otros que aparecen en el cuadro 2, corroboran que los ftalatos mencionados son los más frecuentes analizados en el ámbito global y que el patrón puede variar en función de la composición del envase plástico o la calidad del agua en la planta embotelladora (Casajuana & Lacorte, 2003; Al-Saleh, Shinwari, & Alsabbaheen, 2011).

Cuadro 2. Resumen de ftalatos en agua embotellada informado en el periodo 2010-2016 en diferentes países.

Ftalatos estudiados	Concentración ( $\bar{x}$ o intervalo)	Material empleado en los envases plásticos	Referencia
DEHP, DBP, DEP, DMP, BBP y DNOP	DEHP (0.35 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DBP (0.044 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DEP (0.033 $\mu\text{g l}^{-1}$ )	PET 1 y PC 7 Tipo de color claro (CL), azul, ligero (LB), oscuro (DB) y blanco (W)	Amiridou y Voutsas 2011
DMP, DEP, DBP, BBP y DEHP	DEP (1.7-230 $\text{g l}^{-1}$ ) BBP (4.5 $\pm$ 3 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DEHP(0.66 $\pm$ 0.21 $\mu\text{g l}^{-1}$ )	PET	Al-Saleh et al., 2011
DMP, DMTP, DMIP, DBP, BBP y DEHP	DMP(0.005-125 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DBP (0.058-0.220 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) BBP (0.077-0.131 $\mu\text{g l}^{-1}$ )	No reportado	Guart et al., 2014
DiBP, DBP, BBP y DEHP	DiBP (0.003-0.20 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DBP (0.066-0.80 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) BBP. (0.006-0.10 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DEHP(0.016-1.70 $\mu\text{g l}^{-1}$ )	PET	Keresztes, Tatar, Czegeny, Zaray y Mihucz, 2013
DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP y DOP	DBP (0.32-22.340 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) BBP (0.10-124.5 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DEHP (0.01-75 $\mu\text{g l}^{-1}$ )	PET PVC	Mousa et al., 2013
DBP, DEHP, BBP, DEP, DHP, DMP, DNOP y DINP	DBP (0.06-0.07 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DEHP(1.20-1.60 $\mu\text{g l}^{-1}$ )	No reportado	Otero et al., 2015
DEP, DBP, BBP, DEHP y DOP	DBP (1.9-13.9 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DEHP(1.1-4.9 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) DOP (1.8-6 $\mu\text{g l}^{-1}$ )	No reportado	Zaater et al., 2014
DEP	DEP (0.2-0.76 $\mu\text{g l}^{-1}$ )	PTE	Zare et al., 2015
DEHP, BBP, DBP, DEP, DMP y DOP	DEHP (2.5-2.7 $\mu\text{g l}^{-1}$ )	No reportado	García et al., 2013

En este trabajo no se analizó el DMP, aspecto que debe ser corroborado en otros estudios empleando un estándar externo o por espectrometría de masa, pues en el perfil cromatográfico obtenido en nuestras condiciones aparece un pico delante de DEP en las muestras que pudiera ser el mismo; sin embargo, al no poder confirmarse, no se cuantificó.

Las concentraciones encontradas en este trabajo para DBP, BBP y DEHP están en la misma magnitud que lo informado por otros autores en concentraciones que oscilan entre 0.044-1.23  $\mu\text{g l}^{-1}$ , 0.006-124.5  $\mu\text{g l}^{-1}$  y 0.016-75  $\mu\text{g l}^{-1}$  para DBP, BBP y DEHP, respectivamente (cuadro 2).

De los diferentes compuestos de ftalatos identificados en agua, sólo el DHEP aparece en el listado de sustancias prioritarias relacionado con las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas (UE, 2008). Asimismo, para el DHEP, la Organización Mundial de la

Salud y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos han establecido límites máximos permisibles (LMP) de 8 y 6  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente (WHO, 2008; FDA, 2012). En el cuadro 3 se muestra un resumen de las concentraciones de DHEP presentes en las 24 muestras, donde dos muestras (8.3%) sobrepasan el límite máximo permisible de 6  $\mu\text{g l}^{-1}$ ; el resto de las muestras (91.7%) cumple con el valor recomendado. Los resultados obtenidos en este trabajo se encuentran en el mismo orden de magnitud que lo reportado en un estudio previo en la Ciudad de México, donde en tres muestras de agua los valores oscilaron entre 2.5 y 2.7  $\mu\text{g l}^{-1}$  (García et al., 2013). Las muestras que sobrepasaron LMP de DHEP en agua embotellada presentaron valores altos de 24 y 32  $\mu\text{g l}^{-1}$  y pertenecen a la marca 1; estos resultados son 10 veces superiores a los intervalos reportados para este compuesto a nivel global

a temperatura ambiente, que oscila entre 0.1 y 5  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Keresztes, Tatar, Czegeny, Zaray, & Mihucz, 2013; Otero et al., 2015; Zaater et al., 2014); sin embargo, el agua mineral y el empleo de conservantes en bebidas favorecen la migración de los ftalatos y pueden alcanzar valores hasta de 50  $\mu\text{g l}^{-1}$  y 136  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente (Bosnir et al., 2007). Por otra parte, existe una tendencia a mencionar que el almacenamiento prolongado del agua en estos envases también incrementa la concentración de DHEP (Casajuana & Lacorte, 2003; Keresztes et al., 2013; Guart et al., 2014); sin embargo, en otros estudios se plantea una disminución con el tiempo o no existe diferencia significativa (Amiridou & Voutsas, 2011). En las dos muestras que sobrepasaron el LMP se descarta la posibilidad de una contaminación por parte del procedimiento, porque en cada lote de análisis se emplea un blanco de reactivo para verificar esta posible hipótesis; por otra parte, la dispersión de los resultados encontrados por DHEP en las muestras (cuadro 3) corrobora que no existe un error sistemático en el procedimiento, lo cual nos hace pensar que los altos valores encontrados en las dos muestras de una misma marca pueden deberse a tiempos prolongados de almacenamiento o contaminación durante el proceso de producción, pues corresponden a diferentes lotes.

Para los compuestos DEP, DBP y DMP no existen legislaciones actuales en agua embotellada para el consumo humano, sin embargo se han establecido valores de recomendación o umbrales por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) para DEP, DBP y DMP de 555, 455 y 5 000  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente (Kanchanamayoon et al., 2012). Asimismo, en otro trabajo de la misma agencia, se propuso para el BBP un valor de 100  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Mousa et al.,

2013). En este trabajo, ambos compuestos están por debajo en dos órdenes de magnitud de los valores de recomendación o umbrales propuestos por la EPA, y en el mismo orden de magnitud que los reportados por otros trabajos (Amiridou & Voutsas, 2011; Guart et al., 2014; Keresztes et al., 2013).

La presencia de ftalatos en agua y alimentos se considera en la actualidad como nuevo contaminante emergente que afecta la inocuidad de los alimentos (Borchers, Teuber, Keen, & Gershwin, 2010; Pintado-Herrera, González-Mazo, & Lara-Martín, 2013). Las normas oficiales mexicanas que abordan el tema de salud ambiental del agua para uso y consumo humano (NOM-041-SSA1-1993; NOM-201-SSA1-2002) no regulan la presencia de estas sustancias, por ello la importancia de los estudios efectuados en agua embotellada en México (García et al., 2013) y de este trabajo, que alertan a las instancias reguladoras de la necesidad de contar con programas de monitoreo para el DEHP y otros ftalatos que se han relacionado de forma directa con enfermedades endocrinas a nivel global.

#### *Efecto de la temperatura en la concentración de esteres de ftalatos durante el almacenamiento de aguas embotelladas*

Es conocido que durante la fabricación de diferentes tipos de plásticos se emplean distintos plastificantes (ácido ftálico o ftalatos) para incrementar su elasticidad; sin embargo, al no estar químicamente ligados a la matriz plástica, pueden migrar, aspecto que se favorece por el incremento de la temperatura, el volumen del envase plástico y el pH, entre otros (Keresztes et al., 2013; Xu et al., 2010).

Cuadro 3. Frecuencia de ocurrencia de DHEP en agua embotellada comercializadas en la Ciudad de México por intervalo de concentración.

DHEP ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Nd	0.08-0.5	0.51-1.0	1.1-5.9	> 6
Nd	1	10	5	6	2
%	4.2	41.7	20.8	25.0	8.3

Nd = no detectado.

En la figura 2 se muestra la frecuencia de esteres de ftalatos en agua embotellada para distintas temperaturas de almacenamiento, detectando DEHP y DBP en los tres tratamientos, con una concentración (mediana  $\pm$ EE) de  $1.015 \pm 0.099$  y  $0.274 \pm 0.012 \mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente; BBP y DINP se encuentran sólo en 9 y 30% de las muestras analizadas, con valores de mediana de  $0.155 \pm 0.013$  y  $0.108 \pm 0.035 \mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente.

La baja frecuencia de BBP puede estar relacionada con las características físico-químicas del mismo, donde la mayor frecuencia aparece en el tratamiento de  $8 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . En los otros tratamientos sólo se identificó en una muestra. Este comportamiento fue similar cuando se analizaron las cuatros marcas de agua a temperatura ambiente, donde la incidencia fue del 25%. Un estudio donde se evaluó la presencia de esteres de ftalato en 10 marcas de agua embotellada almacenadas a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  y temperatura ambiente encontró que el BBP presentó mayor concentración en temperatura de refrigeración que a temperatura ambiente (Al-Saleh *et al.*, 2011); esto concuerda con los resultados obtenidos

en este trabajo. Por otra parte, otros estudios no detectan este tipo de compuesto en agua embotellada (Amiridou & Voutsas, 2011; Otero *et al.*, 2015).

El DINP, como se muestra en la figura 2, aparece con mayor incidencia sólo en el tratamiento de temperatura ambiente (73%), con un valor de mediana de  $0.100 \pm 0.043 \mu\text{g l}^{-1}$ ; tal resultado no se corresponde con lo reportado en las cuatro marcas estudiadas en este trabajo, que no fue detectado, por lo que pensamos que pudo ser alguna contaminación cruzada del procedimiento, pues la presencia de dicho compuesto en agua embotellada no ha sido reportado por otros autores (Otero *et al.*, 2015) y la emigración del mismo a partir del plástico (PVC) es muy baja (Al-Natsheh, Alawia, Fayyada, & Tarawneh, 2015).

El DHEP presentó las mayores concentraciones en los tres tratamientos, aspecto que fue similar cuando se estudiaron las cuatros marcas en este trabajo, existiendo un incremento con la temperatura (figura 3), sin existir diferencia significativa entre los tratamientos ( $p = 0.6202$ ). En la figura 4 se muestran los gráficos de linealidad

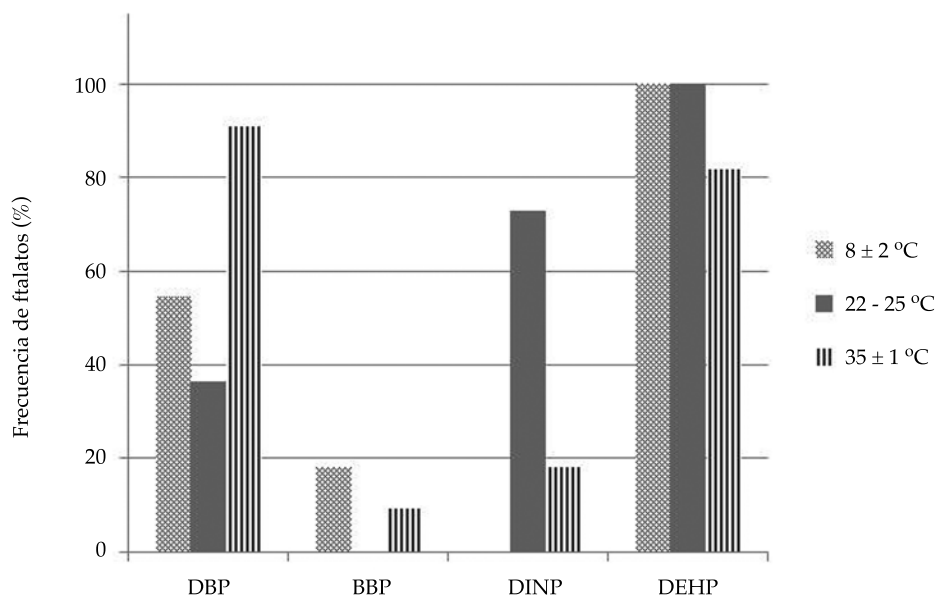


Figura 2. Prevalencia de esteres de ftalatos en agua embotellada para distintas temperaturas de almacenamiento.



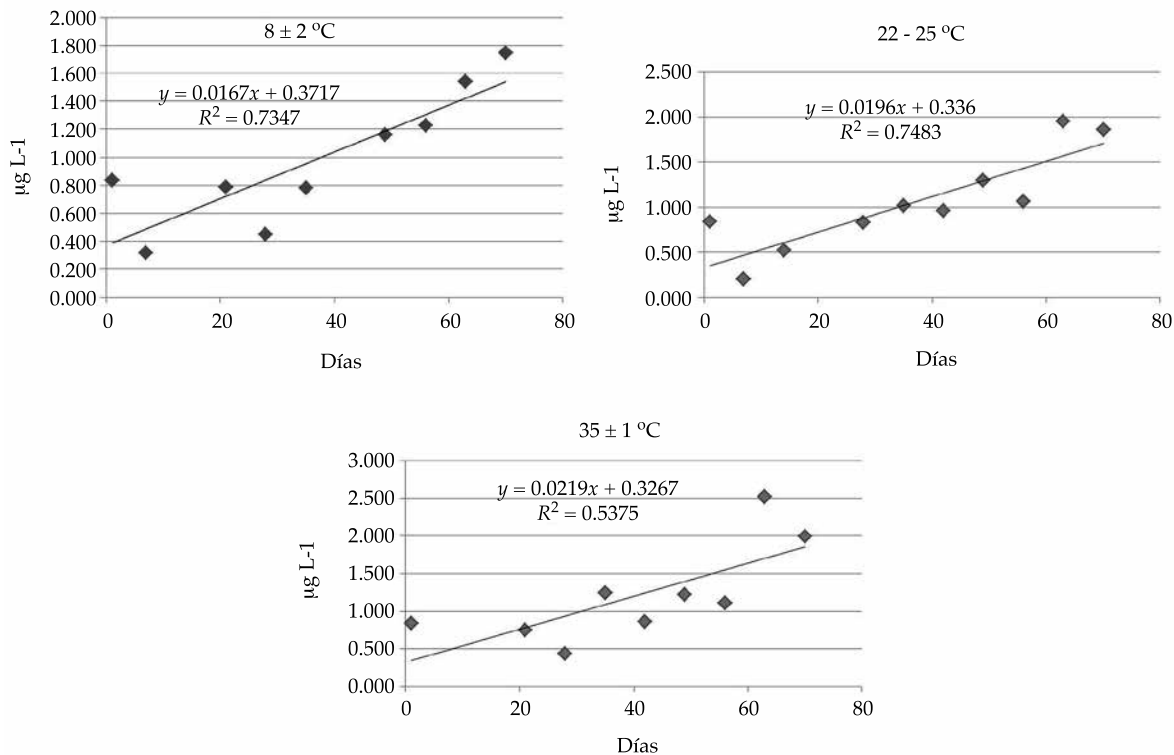


Figura 3. Comportamiento en el tiempo del ftalato de di-(2-etil-hexilo) (DEHP) en los tres tratamientos.

para el DEHP a los diferentes tratamientos y no para el resto de los ftalatos, por no mostrar un comportamiento homogéneo en todos los casos. La recta fue significativa ( $p < 0.05$ ) y denotó un coeficiente de correlación de 0.7, lo que corroboró que la temperatura influye de forma directa en la migración de los esteres de ftalatos, en conjunto con el tiempo de almacenamiento; aspectos que han sido discutidos por otros autores (Casajuana & Lacorte, 2003; Xu *et al.*, 2010; Zaater *et al.*, 2014).

En la figura 5 se muestra el incremento de DEHP a los 35 y 70 días. Se observa que el almacenamiento a temperatura refrigerada inhibe la migración en los tiempos iniciales, pero a medida que el almacenamiento es mayor, se van igualando las concentraciones en los tiempos finales; al parecer se alcanza la máxima saturación del compuesto en esas condiciones. Este efecto de saturación se describió en un estudio realizado en agua mine-

ral embotellada cuando se almacenó durante 1 200 días a la temperatura de 22 °C; a partir de los 44 días se incrementó su valor inicial de 0.35 a 1.5 hasta los 25 meses y después se mantuvo constante (Keresztes *et al.*, 2013). Las diferencias que existen en la literatura en relación con la presencia de esteres de ftalatos, la concentración y el tiempo de saturación, entre otros, está dado fundamentalmente por la variabilidad y composición de los plásticos, así como de los procesos tecnológicos empleados en su fabricación (Guart, Bono-Blay, Borrell, & Lacorte, 2011; Guart *et al.*, 2014).

## Conclusiones

Se encontró que el DEHP estuvo presente en todas las marcas comercializadas de agua embotelladas en la Ciudad de México; en la marca 1, dos muestras sobrepasaron el límite permisible para este compuesto ( $6 \mu\text{g l}^{-1}$ ), mientras los

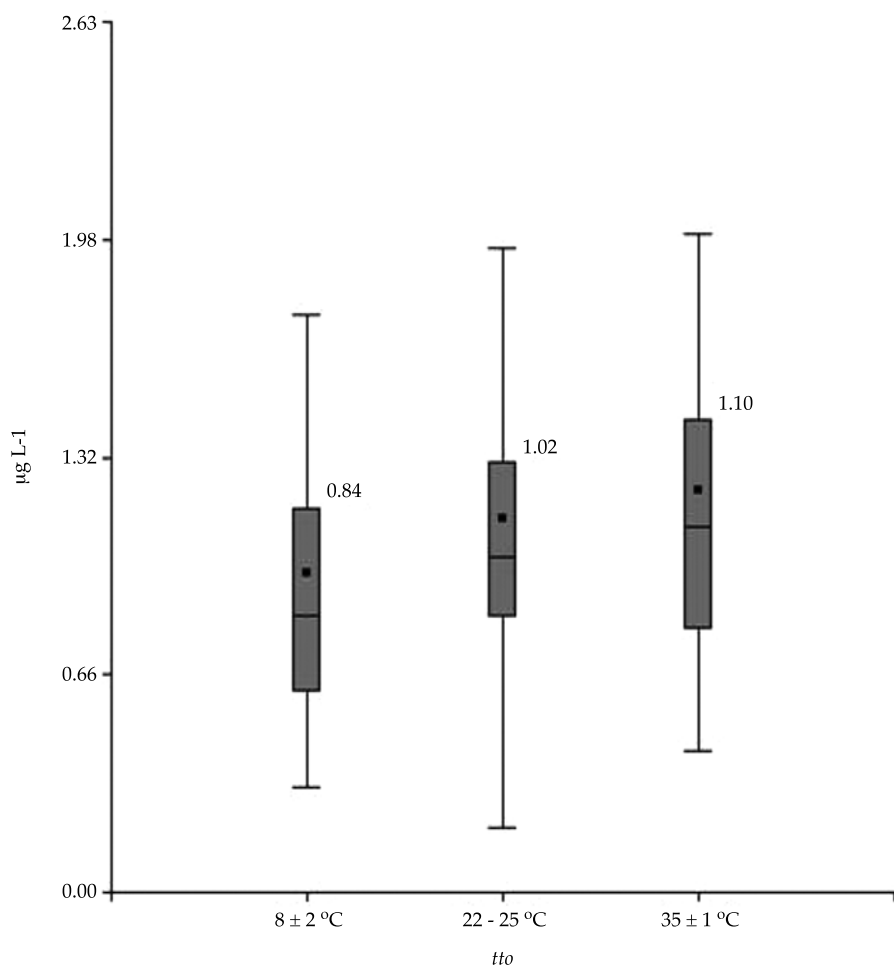


Figura 4. Concentración de di-(2-etil-hexilo) (DEHP) en agua embotellada expuesta a diferentes tratamientos (línea dentro de la caja = mediana; punto negro = concentración media; línea con saeta = valor mínimo y máximo).

valores de los ftalatos DBP y BBP se encuentran por debajo del límite umbral establecido por la EPA.

El incremento de la temperatura y el almacenamiento favorece la migración del DEHP en los envases plásticos de agua embotellada, llegando a una saturación a los 70 días.

Estos resultados alertan a las instancias reguladoras de la necesidad de contar con programas de monitoreo para el DEHP y otros ftalatos que se han relacionado de forma directa con disruptores endocrinos capaces de imitar o bloquear la acción de las hormonas naturales que afectan las funciones biológicas en animales y seres humanos.

## Referencias

- Al-Saleh, I., Shinwari, N., & Alsabbaheen, A. (2011). Phthalates residues in plastic bottled waters. *J. Toxicol. Sci.*, 36(4), 469-478.
- Al-Natsheh, A. M., Alawia, M., Fayyada, M., & Tarawneh, I. (2015). Simultaneous GC-MS determination of eight phthalates in total and migrated portions of plasticized polymeric toys and childcare articles. *Journal of Chromatography B.*, 985, 103-109.
- Amiridou, D., & Voutsas, D. (2011). Alkylphenols and phthalates in bottled water. *J. Hazard. Mater.*, 185, 281-286.
- Arévalo-Pérez, E. C., Martínez-León, A. J., Lemus-Pérez, M. F., & Rodríguez-Susa, M. S. (2014). Aproximación a la presencia de SPD y microorganismos en agua embotellada. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 5(2), 5-18.

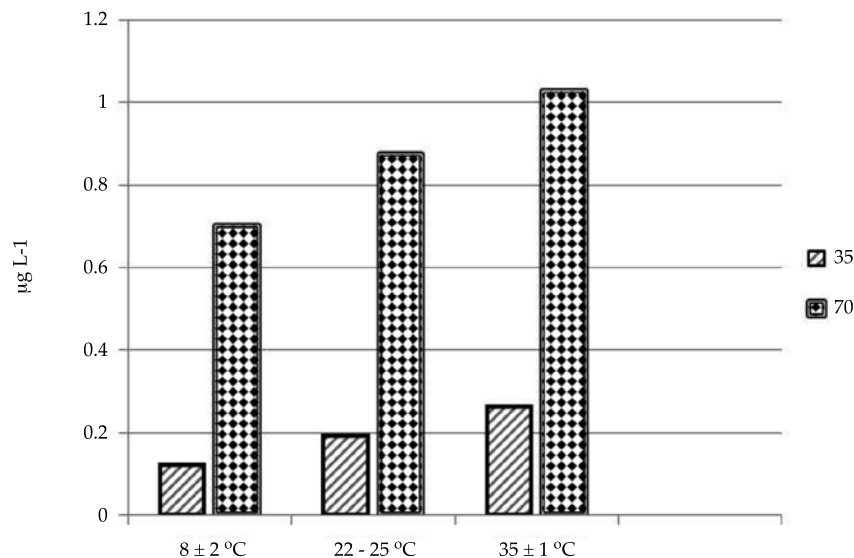


Figura 5. Incremento de ftalato de di-(2-etil-hexilo) (DEHP) a los 35 y 70 días en los diferentes tratamientos.

- Borchers, A., Teuber, S. S., Keen, C. L., & Gershwin, M. E. (2010). Food safety. *Clinic. Rev. Allerg. Immunol.*, 39, 95-141.
- Bosnić, J., Puntarić, D., Galic, A., Skes, I., Dijanić, T., Klaric, M., Grgić, M., Curković, M., & Smit, Z. (2007). Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water. *Food Technol. Biotechnol.*, 45(1), 91-95.
- Casajuana, N., & Lacorte, S. (2003). Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia*, 57(9), 649-655.
- Cano, S. E., Cerezo, G. L., & Urbina, F. M. (2008). *Alternativas a los ftalatos en adhesivos y tintas informe de vigilancia tecnológica*. Recuperado de: <http://orff.uc3m.es/bitstream/handle/10016/3790/Alternativas%20a%20los%20ftalatos%20en%20adhesivos%20y%20tintas.pdf?sequence=1>.
- EFBW (2016). *Natural mineral & spring waters*. The European Federation of Bottled Water. Revisado en abril de 2016. Recuperado de: [http://www.efbw.eu/fileadmin/user\\_upload/documents/Publications/EFBW\\_Industry\\_Report\\_2015\\_02.pdf](http://www.efbw.eu/fileadmin/user_upload/documents/Publications/EFBW_Industry_Report_2015_02.pdf).
- El Economista (2010). México, primer lugar en consumo de agua embotellada. *El Economista*. Recuperado de <http://eleconomista.com.mx/sociedad/2010/05/17/mexicoprimer-lugar-consumo-agua-embotellada>.
- EPA (2015). *National. Appendix A to Subpart O - Regulated Contaminants*. US Environmental Protection Agency. Revisado en octubre de 2016, última actualización: 28 de diciembre de 2015. Recuperado de <https://www.epa.gov/ccr/appendix-subpart-o-regulated-contaminants>.
- FDA (2012). *Guidance for industry bottled water quality standard: Establishing an allowable level for di(2-ethylhexyl) phthalate small entity compliance guide*. Food and Drug Administration. Revisado en abril de 2016. Recuperado de <http://www.fda.gov/downloads/Food/GuidanceRegulation/UCM302173.pdf>.
- García, E. F., Bustamante, M. L. P., & García, F. M. (2013). Presencia de ftalatos en bebidas en el estado de México. *Revista Iberoamericana para la Investigación y el Desarrollo Educativo*, (11), 1-17.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas. efectos y posibles tratamientos. *Producción+ Limpia*, 7(2), 52-73.
- Guart, A., Bono-Blay, F., Borrell, A., & Lacorte, S. (2011). Migration of plasticizers phthalates. bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo Risk Assess.*, 28(5), 676-685, DOI: 10.1080/19440049.2011.555845.
- Guart, A., Bono-Blay, F., Borrell, A., & Lacorte, S. (2014). Effect of bottling and storage on the migration of plastic constituents in Spanish bottled waters. *Food Chem.*, 156, 73-80, DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.01.075.
- Gutiérrez, R., Vega, S., Ortiz, R., & Schettino, B. (2012). Presence of organochlorine contaminants in bottled drinking water from Mexico City. *Water Science and Technology: Water Supply*, 12(4), 470-479.
- Kanchanamayoon, W., Prapatpong, P., Chumwangwapee, S., & Chaithongrat, S. (2012). Analysis of phthalate esters

- contamination in drinking water samples. *African Journal of Biotechnology*, 11(96), 16263-16269, DOI: 10.5897/AJB11.3584.
- Keresztes, S., Tatar, E., Czegeny, Z., Zaray, G., & Mihucz, V. G. (2013). Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water. *Sci. Total Environ.*, 458-460, 451-458, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.056.
- Kissin, Y. V., Liu, X., Pollick, D. J., Brungard, N. L., & Chang, M. (2008). Ziegler-Natta catalysts for propylene polymerization: Chemistry of reactions leading to the formation of active centers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 287(1), 45-52.
- Moreira, M. A., Andre, L. C., & Cardeal, Z. L. (2014). Analysis of phthalate migration to food simulants in plastic containers during microwave operations. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 11(1), 507-526, DOI: 10.3390/ijerph110100507.
- Mousa, A., Basheer, C., & Rahman-Al-Arfaj, A. (2013). Determination of phthalate esters in bottled water using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with GC-MS. *J. Sep. Sci.*, 36(12), 2003-2009.
- NMKL (2009). *Procedimiento núm. 4. Validación de método de análisis químico. Versión 3, 1-47*. NMKL. Recuperado de <http://www.nmkl.org/index.php/en/liste-over-nmkl-prosedyrer>.
- NOM-041-SSA1-1993 (1993). *Norma Oficial Mexicana. Bienes y servicios. Agua purificada envasada*. Especificaciones sanitarias. Norma Oficial Mexicana 1-29. Recuperado de <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/041ssa13.html>.
- NOM-201-SSA1-2002 (2002). *Norma Oficial Mexicana. Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados a granel*. Especificaciones sanitarias. Norma Oficial Mexicana, 1-57. Recuperado de <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/201ssa12.html>.
- Ortiz, R., Schettino, B., Gutiérrez, R., Díaz, G., & Vega, S. (2010). Presence of polychlorinated biphenyls (PCBs) in bottled drinking water in Mexico City. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 85(4), 372-376.
- Otero, A. P., Saha, S. K., Moanea, S., Barronb, J., Clancyb, G., & Murray, P. (2015). Improved method for rapid detection of phthalates in bottled water by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B.*, 997, 229-235.
- Pintado-Herrera, M. G., González-Mazo, E., & Lara-Mertín, P. A. (2013). Environmentally friendly analysis of emerging contaminants by pressurized hot water extraction-stir bar sorptive extraction-derivatization and gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 405, 401-411.
- Profeco (2007). Comparativo de precios: agua embotellada. En: *Brújula de compra de Profeco*. Recuperado de <http://www.profeco.gob.mx/encuesta/brujula/pdf-2007/Comparativo-de-precios-agua-embotellada.pdf>.
- UE (1998). *Directiva 98/83/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (1998)*. Recuperado de <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=ES>.
- UE (2008). *Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE (2008)*. Recuperado de <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0105&from=ES>.
- UE (2009). *Directiva 2009/54/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de junio de 2009 sobre explotación y comercialización de aguas minerales naturales (2009)*. Recuperado de <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:164:0045:0058:ES:PDF>.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: Incorporating 1st and 2nd addenda. Vol. 1. In: *Recommendations* (3rd ed.). Recuperado de [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/fulltext.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf).
- Xu, Q., Yin, X., Wang, M., Wang, H., Zhang, N., Shen, Y., Xu, S., Zhang, L., & Gu, Z. (2010). Analysis of phthalate migration from plastic containers to packaged cooking oil and mineral water. *J. Agric. Food Chem.*, 58(21), 11311-11317, DOI: 10.1021/jf102821h.
- Yang, G. C., Yen, C.-H., & Wang, C.-L. (2014). Monitoring and removal of residual phthalate esters and pharmaceuticals in the drinking water of Kaohsiung City. *Taiwan. J. Hazard Mater.*, 277, 53-61.
- 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. *J. Chromatogr. Sci.*, 52(5), 447-452, DOI: 10.1093/chromsci/bmt0.
- Zare, J. M., Rastkari, N., Ahmadvani, R., Yunesian, M., Nabizadeh, R., & Daryabeygi, R. (2015). A margin of exposure approach to assessment of non-cancerous risk of diethyl phthalate based on human exposure from bottled water consumption. *Environmental Science and Pollution Research International*, 22(24), 19518-19528.

## Dirección institucional de los autores

*M.C. Marcela Vazquez Francisca*

Exalumna de la Maestría en Ciencias Agropecuarias  
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad  
Xochimilco  
Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Coyoacán  
04960 Ciudad de México, MÉXICO  
Tel.: + 52 (55) 5483 7000  
fvazquez@correo.xoc.uam.mx

*Dr. Rey Gutiérrez Tolentino*

Profesor-Investigador  
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad  
Xochimilco  
Departamento de Producción Agrícola y Animal  
Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Coyoacán  
04960 Ciudad de México, MÉXICO  
Tel.: +52 (55) 5483 7000  
reygut@correo.xoc.uam.mx

*Dr. José Jesús Pérez González*

Profesor-Investigador  
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad  
Xochimilco  
Departamento de Producción Agrícola y Animal  
Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Coyoacán  
04960 Ciudad de México, MÉXICO  
Tel.: +52 (55) 5483 7000  
jjperez@correo.xoc.uam.mx

*Dr. Arturo Camilo Escobar Medina*

Profesor-Investigador  
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad  
Xochimilco  
Departamento de Producción Agrícola y Animal  
Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Coyoacán  
04960 Ciudad de México, MÉXICO  
Tel.: +52 (55) 5483 7000

Investigador del Centro Nacional de Sanidad  
Agropecuaria (CENSA)  
Carretera de Jamaica y Autopista Nacional, Aptd. 10  
32700 S. José de las Lajas, Mayabeque, CUBA  
escobar@censa.edu.cu

*Dr. Juan Gabriel Rivera Martínez*

Profesor-Investigador  
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa  
Departamento de Biología de la Reproducción  
San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa  
09340 Ciudad de México, MÉXICO  
Tel.: +52 (55) 5804 4600  
rmjg@xanum.uam.mx

*Dr. Salvador Vega y León*

Profesor-Investigador  
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad  
Xochimilco  
Departamento de Producción Agrícola y Animal  
Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Coyoacán  
04960 Ciudad de México, MÉXICO  
Tel.: +52 (55) 5483 7000  
svega@correo.xoc.uam.mx