



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

**ESTUDIO SOBRE LA REMOCIÓN DE CIANOBACTERIAS
Y SUS METABOLITOS EN LA
PLANTA POTABILIZADORA “LOS BERROS”,
SISTEMA CUTZAMALA**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL-AGUA**

P R E S E N T A

BERTHA MARÍA MERCADO BORRAYO

TUTOR: DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA



2007

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. PEDRO MARTÍNEZ PEREDA

SECRETARIO: DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

VOCAL: M. en C. CARLOS FEDERICO CANDELARIA SILVA

1^{er} SUPLENTE: DR. VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO

2^{do} SUPLENTE: DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por brindarme la oportunidad de estudiar, por ofrecerme un espacio, laboratorios, materiales de apoyo y recursos humanos de primer nivel.

A CONACYT por otorgarme la beca para la realización de estudios de maestría en una Institución de Excelencia.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por sus orientaciones, enseñanzas, y por la confianza depositada en mí para desarrollar y culminar la investigación.

A mis revisores de tesis por su paciencia, invaluables sugerencias y acertadas observaciones que contribuyeron al buen término de este trabajo:

Dr. Víctor Manuel Luna Pabello

Dr. Pedro Martínez Pereda

Dra. Gabriela Moeller Chávez

M. en C. Carlos Federico Candelaria Silva

A la Dra. María Teresa Orta Leal y a la M. en C. Isaura Yáñez Noguez, por el tiempo destinado al respaldo técnico en la instrumentación analítica del cromatógrafo de gases.

A la Q.F.B. Leonor Araoz Téñez, por sus indicaciones en los aspectos microbiológicos, así como por su dedicación en la observación de muestras en el microscopio óptico.

A la Q.F.B. Soledad Lucario, por su apoyo siempre valioso en la adquisición de materiales indispensables para el buen fin de la investigación.

A Alejandro Ortiz Vázquez, Jorge Armando Elías Maxil y Oswaldo Cerón Alfaro que colaboraron en el desarrollo del trabajo.

A los funcionarios de la Gerencia Regional de Aguas del Valle de México de la Comisión Nacional del Agua:

Ing. Abdías Montoya Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala.

Lic. Patricia Flores O. Gerencia Técnica.

Asimismo, se extiende un agradecimiento especial a los funcionarios y personal técnico de la Gerencia de Operación y de la Planta Potabilizadora “Los Berros, por el respaldo y facilidades otorgadas para el acceso a las instalaciones de la Planta, durante el periodo de muestreo.

INDICE

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÍNDICE DE TABLAS | 6 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 8 |
| ABREVIATURAS | 10 |
| RESUMEN | 12 |
| SUMMARY | 13 |
| INTRODUCCIÓN | 15 |
| OBJETIVO GENERAL | 17 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 17 |
| CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES | 18 |
| 1.1 Localización de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala y de sus principales fuentes de abastecimiento | 18 |
| 1.2 Descripción del tren de tratamiento de la Planta Potabilizadora “Los Berros” | 20 |
| 1.3 Contaminación por cianobacterias del agua de las presas Valle de Bravo y Villa Victoria | 22 |
| CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO | 32 |
| 2.1 Generalidades de cianobacterias | 32 |
| 2.1.1 Definición y clasificación | 32 |
| 2.1.2 Características fisicoquímicas | 33 |
| 2.1.3 Factores que influyen el desarrollo de cianobacterias | 33 |
| 2.1.4 Técnicas para determinar cianobacterias | 33 |
| 2.1.5 Normatividad y criterios de calidad de agua para cianobacterias | 34 |
| 2.1.6 Problemas asociados a la presencia de cianobacterias | 37 |
| 2.1.7 Reportes de florecimientos de cianobacterias en cuerpos de agua dulce | 39 |
| 2.1.8 Procesos de remoción de cianobacterias | 41 |
| 2.2 Generalidades de metabolitos de cianobacterias | 47 |
| 2.2.1 Definición y clasificación | 47 |
| 2.2.2 Propiedades fisicoquímicas de los metabolitos de cianobacterias | 49 |
| 2.2.3 Técnicas para determinar metabolitos de cianobacterias | 53 |
| 2.2.4 Normatividad y criterios de calidad de agua para metabolitos de cianobacterias | 54 |
| 2.2.5 Problemas asociados a la presencia de cianotoxinas | 56 |
| 2.2.6 Reportes epidemiológicos de cuerpos de agua contaminados con cianotoxinas | 57 |
| 2.2.7 Procesos de remoción de metabolitos de cianobacterias | 59 |
| 2.2.8 Estudios de casos (Trenes de tratamiento) | 64 |
| CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 67 |
| 3.1 Material y reactivos | 67 |
| 3.1.1 Aguas a evaluar | 67 |
| 3.1.1.1 Programa de muestreo | 68 |
| 3.1.1.2 Muestreo y preservación de muestras | 68 |
| 3.2 Técnicas analíticas | 70 |
| 3.2.1 Parámetros fisicoquímicos | 70 |
| 3.2.2 Parámetros microbiológicos | 70 |
| 3.2.3 Metabolitos de cianobacterias | 73 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 80 |
| 4.1 Parámetros fisicoquímicos | 80 |
| 4.2 Parámetros microbiológicos | 86 |
| 4.3 Metabolitos de cianobacterias | 92 |
| CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 108 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| BIBLIOGRAFÍA | 112 |
| ANEXOS | 122 |
| ANEXO A.1 Caudal promedio mensual de extracción (m3/s) de las diferentes fuentes de abastecimiento del Sistema Cutzamala, (CNA, 2007) | 122 |
| ANEXO B.1 Cálculos para preparación de curva de calibración de los metabolitos geosmina y 2-metilisoborneol | 123 |
| ANEXO B.2 Cálculos para preparación de curva de calibración de cianotoxinas. Anatoxina-a, cilindropermopsina y microcistina | 125 |
| ANEXO B.3 Métodos cromatográficos para determinar cianotoxinas | 127 |
| ANEXO C.1 Resultados fisicoquímicos de las muestras recolectadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros” de junio/2006 a enero/2007 | 131 |
| ANEXO C.2 Resultados microbiológicos | 133 |
| ANEXO C.3 Resultados de metabolitos de cianobacterias en agua recolectada en la Planta Potabilizadora “Los Berros” (2-metilisoborneol y geosmina) por el método de microextracción en fase sólida-cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. | 141 |
| ANEXO C.4 Resultados de cianotoxinas en agua recolectada en la Planta Potabilizadora “Los Berros”. (anatoxina-a, cilindropermopsina y microcistina) por el método de extracción en fase sólida-cromatografía de líquidos con detector de fotodiodos. | 144 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1.1 Parámetros fisicoquímicos determinados en las presas Valle de Bravo y Villa Victoria en 2005 (CNA, 2005). | 27 |
| Tabla 1.2 Densidad de fitoplancton presente en la presa Valle de Bravo (CNA, 2005). | 29 |
| Tabla 1.3 Densidad de fitoplancton presente en la presa Villa Victoria (CNA, 2005). | 30 |
| Tabla 2.1 Clasificación de cianobacterias (http://lakes.chebucto.org/cyano.html). | 32 |
| Tabla 2.2 Factores de desarrollo de cianobacterias. | 33 |
| Tabla 2.3 Técnicas para detectar cianobacterias. | 34 |
| Tabla 2.4 Guía de la Organización Mundial de la Salud para cianobacterias en fuentes de abastecimiento de agua potable. Resumen (Chorus y Bartram, 1999). | 35 |
| Tabla 2.5 Criterios ecológicos para fuentes de abastecimiento de agua potable (CNA, 2005). | 36 |
| Tabla 2.6 Reportes de intoxicaciones por cianobacterias en aguas recreativas (Stewart et al., 2004). | 38 |
| Tabla 2.7 Reportes de intoxicaciones por cianobacterias en aguas de contacto directo y recreativas (Codd, 2000). | 38 |
| Tabla 2.8 Florecimientos reportados de cianobacterias en el mundo, en función del género. | 39 |
| Tabla 2.9 Efecto del ozono para la remoción de <i>Microcystis aeruginosa</i> (Höger 2003). | 43 |
| Tabla 2.10 Procesos fisicoquímicos aplicados para remoción de cianobacterias (Baudin et al., 2006). | 44 |
| Tabla 2.11 Trenes de tratamiento aplicados en plantas de potabilización para remover cianobacterias (Hoeger et al., 2005). | 45 |
| Tabla 2.12 Trenes de tratamiento aplicados a nivel laboratorio para remover cianobacterias (Himberg, 1989). | 45 |
| Tabla 2.13 Remoción de dos cianobacterias en una planta potabilizadora en Australia (Höger, 2003). | 47 |
| Tabla 2.14 Géneros de cianobacterias y sus metabolitos. | 50 |
| Tabla 2.15 Características fisicoquímicas de los metabolitos de cianobacterias. | 51 |
| Tabla 2.16 Métodos para detección de metabolitos de cianobacterias. | 54 |
| Tabla 2.17 Estándares y criterios de calidad de agua potable para metabolitos de cianobacterias. | 55 |
| Tabla 2.18 Reportes de intoxicaciones por cianotoxinas en agua potable y hemodiálisis (Codd, 2000; Höger, 2003). | 57 |
| Tabla 2.19 Efecto del ozono para la remoción de microcistina (Höger, 2002). | 62 |
| Tabla 2.20 Procesos de tratamiento para remover metabolitos de cianobacterias (Chorus y Bartram, 1999; Sverck y Smith, 2004). | 64 |
| Tabla 2.21 Remoción de microcistina en una planta potabilizadora en Australia (Höger, 2003). | 64 |
| Tabla 2.22 Trenes de tratamiento evaluados para la remoción de microcistina (Hoeger, 2005). | 66 |
| Tabla 2.23 Estudios realizados de trenes de tratamiento para remover cianotoxinas (Svrcek, 2004). | 66 |
| Tabla 3.1 Programa de muestreo de agua en la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala. | 68 |
| Tabla 3.2 Parámetros fisicoquímicos determinados en muestras de agua. | 70 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 3.3 Parámetros de operación de los métodos de micro-extracción en fase sólida y de cromatografía de gases-espectrometría de masas utilizados para cuantificar 2-metilisoborneol y geosmina en agua (Klaúsen, 2005). | 55 |
| Tabla 3.4 Condiciones cromatográficas para cuantificación de cianotoxinas. | 79 |
| Tabla 4.1 Concentración de 2-metilisoborneol y geosmina en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 95 |
| Tabla 4.2 Concentración de anatoxina-a en la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 100 |
| Tabla 4.3 Concentración de cilindrospermopsina detectada en el efluente de la “Planta Potabilizadora Los Berros”. | 103 |
| Tabla B.3a Métodos cromatográficos para determinar anatoxina-a. | 127 |
| Tabla B.3b Métodos cromatográficos para determinar cilindrospermopsina. | 128 |
| Tabla B.3c Métodos cromatográficos para determinar microcistina con gradiente. | 129 |
| Tabla B.3d Métodos cromatográficos para determinar microcistina con flujo isocrático. | 130 |
| Tabla C.1a Parámetros fisicoquímicos medidos in situ. | 131 |
| Tabla C.1b Parámetros fisicoquímicos medidos en laboratorio de muestras recolectadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 132 |
| Tabla C.2a Parámetros microbiológicos.- Clorofila-a medida* en laboratorio de muestras recolectadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 133 |
| Tabla C.2b Parámetros microbiológicos.- Abundancia relativa de las principales cianobacterias observadas en laboratorio de muestras recolectadas en el agua cruda de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 134 |
| Tabla C.2c Parámetros microbiológicos.- Abundancia relativa de las principales cianobacterias observadas en laboratorio de muestras recolectadas en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 135 |
| Tabla C.2c Parámetros microbiológicos.- Microfotografías de las cianobacterias identificadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros” en el periodo de muestreo. | 136 |
| Tabla C.3a Resultados de metabolitos de cianobacterias.- 2-metilisoborneol y geosmina medidos en laboratorio de muestras recolectadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 141 |
| Tabla C.3b Norma japonesa para 2-metilisoborneol y geosmina en agua potable. | 143 |
| Tabla C.4a Resultados de anatoxina-a. | 144 |
| Tabla C.4b Resultados de cilindrospermopsina*. | 145 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1.1 Croquis del Sistema Cutzamala (CNA, 2001). | 18 |
| Fig. 1.2 Tren de tratamiento de agua de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala. | 20 |
| Fig. 1.3 Color, oxígeno disuelto, pH y temperatura registrados en el agua de las presas Valle de Bravo y Villa Victoria en junio, agosto y octubre de 2005 (CNA, 2005). | 25 |
| Fig. 1.4 Turbiedad, fósforo total, nitritos y nitratos registrados en el agua de las presas Valle de Bravo y Villa Victoria en junio, agosto y octubre de 2005 (CNA, 2005). | 26 |
| Fig. 1.5 Abundancia relativa de fitoplancton presente en el agua de la presa Valle de Bravo durante los meses de junio, agosto y octubre de 2005 (CNA, 2005). | 30 |
| Fig. 1.6 Abundancia relativa de fitoplancton presente en el agua de la presa Villa Victoria durante los meses de junio, agosto y octubre de 2005 (CNA, 2005). | 31 |
| Fig. 2.1 Países donde se han registrado florecimientos de cianobacterias. | 40 |
| Fig. 2.2 Estructura química de los principales metabolitos de cianobacterias. | 52 |
| Fig. 2.3 Países donde se han detectado cianotoxinas. | 58 |
| Fig. 3.1 Puntos de muestreo en la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala. | 67 |
| Fig. 3.2 Dispositivo de filtración. | 71 |
| Fig. 3.3 Diagrama fotográfico del proceso de micro-extracción de 2-metilisoborneol y geosmina en fase sólida. | 74 |
| Fig. 3.4 Diagrama fotográfico de la técnica de extracción de cianotoxinas en fase sólida. | 77 |
| Fig. 4.1 Precipitación para la zona de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala, a lo largo del periodo de muestreo (http://smn.cna.gob.mx). | 80 |
| Fig. 4.2 Valores de temperatura registrados en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 81 |
| Fig. 4.3 Valores de pH registrados en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 82 |
| Fig. 4.4 Valores de oxígeno disuelto registrados en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 82 |
| Fig. 4.5 Valores de turbiedad registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 83 |
| Fig. 4.6 Valores de sólidos suspendidos totales registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 83 |
| Fig. 4.7 Valores de color registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 84 |
| Fig. 4.8 Valores de fosfatos registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 84 |
| Fig. 4.9 Valores de nitritos registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 85 |
| Fig. 4.10 Valores de nitratos registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 86 |
| Fig. 4.11 Concentración de clorofila-a registrada en el agua cruda, en el sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 87 |
| Fig. 4.12 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en el mes de junio de 2006. | 89 |
| Fig. 4.13 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en el mes de julio de 2006. | 89 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig. 4.14 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en el mes de agosto de 2006. | 90 |
| Fig. 4.15 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en el mes de septiembre de 2006. | 90 |
| Fig. 4.16 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en los meses de octubre y noviembre de 2006. | 91 |
| Fig. 4.17 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en los meses de diciembre de 2006 y de enero de 2007. | 91 |
| Fig. 4.18 Concentración de 2-metilisoborneol registrada en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 93 |
| Fig. 4.19 Concentración de geosmina registrada en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 94 |
| Fig. 4.20 Distribución de frecuencia para la concentración de 2-metilisoborneol y geosmina registrada en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 97 |
| Fig. 4.21 Concentración y porcentaje de remoción de 2-metilisoborneol en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 98 |
| Fig. 4.22 Concentración y porcentaje de remoción de geosmina en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 98 |
| Fig. 4.23 Concentración de anatoxina-a registrada en el agua cruda y en la entrada del sedimentador de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 99 |
| Fig. 4.24 Concentración de cilindrospermopsina registrada en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 102 |
| Fig. 4.25 Distribución de frecuencia para la concentración de cilindrospermopsina en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 104 |
| Fig. 4.26 Concentración y porcentaje de remoción de cilindrospermopsina en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 105 |
| Fig. 4.27 Concentración de anatoxina-a, cilindrospermopsina, geosmina y 2-metilisoborneol en el agua cruda de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. | 107 |
| Fig. C.3 Curva de calibración de 2-metilisoborneol y geosmina. | 141 |
| Fig. C.3a Cromatograma de 2-metilisoborneol (tiempo de retención 6.79 min) y geosmina (tiempo de retención 8.06 min). | 142 |
| Fig. C.4a Curva de calibración de anatoxina-a. | 144 |
| Fig. C.4b Espectro ultravioleta de anatoxina-a. | 144 |
| Fig. C.4c Cromatograma de anatoxina-a (tiempo de retención: 9.164 min). | 145 |
| Fig. C.4d Curva de calibración de cilindrospermopsina. | 146 |
| Fig. C.4e Espectro ultravioleta de cilindrospermopsina. | 146 |
| Fig. C.4f Cromatograma de cilindrospermopsina. | 146 |
| Fig. C.4g Curva de calibración de microcistina. | 147 |
| Fig. C.4h Espectro ultravioleta de microcistina. | 147 |
| Fig. C.4i Cromatograma de microcistina. | 147 |

ABREVIATURAS

| | |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AC | Agua cruda |
| AChe | Acetilcolinesterasa |
| Al ₂ [SO ₄] ₃ | Sulfato de aluminio |
| ANA-a | Anatoxina-a |
| ANA-a(S) | Anatoxina-a(S) |
| APSAX | Aplisaxitoxinas |
| Ca | Concentración parcial de clorofila-a |
| CAP | Carbón activado en polvo |
| CNA | Comisión Nacional del Agua |
| <i>com. per.</i> | Comunicado personal |
| CYL | Cilindrospermopsina |
| DBrAPSAX | Debromoaplisaxitoxinas |
| DF | Después de la floculación |
| DFA | Después de la filtración con arena |
| DO | Densidad óptica |
| EUA | Estados Unidos de América |
| ELISA | Enzima ligada a un ensayo inmunosorbente del inglés Enzyme-linked immunosorbent assay |
| EPA | Agencia de Protección al Medio Ambiente del inglés Enviromental Protection Agency |
| <i>et al.</i> | Y otros |
| FAD | Flotación con aire disuelto |
| Fe | Hierro |
| FL | Fluorescencia |
| GC | Cromatografía de gases del inglés Gas chromatography |
| GEO | Geosmina |
| H ₂ O | Agua |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de hidrógeno |
| HOMOANA-a | Homoanatoxina-a |
| HPLC | Cromatografía de líquidos de alta resolución del inglés High performance liquid chromatography |
| id | Diámetro interno del inglés internal diameter |
| LA | Leucina y Alanina |
| LA | Linbiatoxina-a |
| LPS | Lipopolisacáridos |
| LR | Leucina y Arginina |
| M | Molar |
| MeCN | Acetonitrilo |
| MeOH | Metanol |
| mM | Milimolar |
| MMPB | Detección del ácido 2-metil-3-metoxi-4 fenilbutírico |
| MS | Espectrometría de masas del inglés Mass spectrometer |
| msmn | Metros sobre el nivel del mar |
| MYC | Microcistina |
| N | Nitrógeno |
| NaCl | Cloruro de sodio |
| NaH ₂ PO ₄ | Fosfato monobásico de sodio |

| | |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| NBDF | 4-Fluor-7-nitro-2,13 benzoxadiazol |
| nd | No determinado |
| NO ₂ | Nitritos |
| NO ₃ | Nitratos |
| NOD | Nodularina |
| NR | No reportado |
| NRA | Autoridad Nacional de Ríos (en Inglaterra) del inglés National Rivers Authority |
| OMS | Organización Mundial de la Salud |
| P | Fósforo |
| PCR | Reacción en cadena de la polimerasa del inglés Polymerase chain reaction |
| PDA | Detector de arreglo de fotodiodos del inglés Photodiode array |
| PO ₄ | Fosfatos |
| PPhase | Enzima fosfatasa |
| PPLB | Planta Potabilizadora "Los Berros" |
| PT | Fósforo Total |
| QPC | Caudal de extracción promedio mensual de la presa Colorines |
| QPEB | Caudal de extracción promedio mensual de la presa El Bosque |
| QPT | Caudal de extracción promedio mensual de la presa Tuxpan |
| QPVB | Caudal de extracción promedio mensual de la presa Valle de Bravo |
| QPVV | Caudal de extracción promedio mensual de la presa Villa Victoria |
| RR | Arginina y Arginina |
| SAX | Saxitoxinas |
| SE | Sedimentador entrada |
| SMN | Servicio Meteorológico Nacional |
| SPE | Extracción en fase sólida del inglés Solid phase extraction |
| SPME | Microextracción en fase sólida del inglés Solid phase microextraction |
| T | Tiempo |
| TFA | Ácido trifluoroacético del inglés Trifluoroacetic acid |
| U Pt-Co | Unidad platino-cobalto |
| UNAM | Universidad Nacional Autónoma de México |
| UTN | Unidades de turbiedad nefelométricas |
| UV | Ultravioleta |
| VB | Valle de Bravo |
| VE | Volumen del extracto |
| VMF | Volumen de la muestra filtrada |
| VV | Villa Victoria |
| YR | Tirosina y Arginina |
| ZMCM | Zona Metropolitana de la Ciudad de México |
| <LD | Inferior al límite de detección |
| 2-MIB | 2-Metilisoborneol |

RESUMEN

El objetivo de esta tesis es evaluar la remoción de las principales cianobacterias y sus metabolitos por los procesos de tratamiento instalados en la Planta Potabilizadora “Los Berros” (PPLB), Sistema Cutzamala. Este trabajo se constituye de introducción y cinco capítulos: 1) antecedentes, 2) marco teórico, 3) metodología experimental, 4) resultados y discusión, y 5) conclusiones y recomendaciones.

En el primer capítulo se presenta una descripción del Sistema Cutzamala, de la PPLB y de los problemas reportados por la presencia de las cianobacterias y los metabolitos geosmina y 2-metilisoborneol, que producen olor y sabor terro-mohoso al agua cruda en las dos principales fuentes de abastecimiento de la PPLB (presas Valle de Bravo y Villa Victoria). Con base en un análisis de los estudios limnológicos realizados por la Comisión Nacional del Agua (CNA), se determinó que el principal crecimiento de cianobacterias se presentó en 1998. En ese año, la cantidad de microorganismos (117,168 Org/mL) rebasó el valor propuesto por los criterios de la Organización Mundial de la Salud (OMS) para fuentes de abastecimiento de agua potable para el Nivel 2 (100,000 Org/mL). También se mostró que la aplicación de medidas de control de crecimiento de estos organismos en las fuentes, permitió en 2005, disminuir la concentración de cianobacterias a poco más de la mitad (48,747 Org/mL). Estos indicadores muestran que el problema asociado a las cianobacterias no está completamente controlado en las fuentes de abastecimiento. Considerando lo anterior y debido a que no se encuentran disponibles reportes sobre la remoción de estos microorganismos y sus metabolitos (en especial los de tipo tóxico) en la PPLB, se consideró necesario realizar un estudio para evaluar el funcionamiento del tren de tratamiento instalado en esa planta potabilizadora.

En el segundo capítulo se revisa el estado del conocimiento sobre las cianobacterias y sus metabolitos. Se determinó que las cianobacterias son microorganismos que viven en cualquier tipo de agua (dulce, salada, fría, templada, etc.), en todo el mundo y que se desarrollan de manera abundante (florecimientos algales o *blooms*) bajo ciertas condiciones de pH (6-9), temperatura (20-25°C) y nutrientes (0.01 mg/L de fósforo y 0.1 mg/L de nitrógeno inorgánico soluble). Los florecimientos de estos microorganismos generan problemas de operación en las plantas potabilizadoras por el incremento de dosis de reactivos, obstrucción de equipos, disminución de la calidad del agua, ya que producen metabolitos que confieren olor y sabor terro-mohoso (parámetros estéticos) y poseen propiedades tóxicas (neurotóxicos, hepatotóxicos, etc.). Debido a los efectos provocados por estos contaminantes, algunos países, como Australia tratan este tema dentro de su plan de desarrollo sustentable. Además, no se encontraron estudios acerca de la remoción de estos microcontaminantes en plantas potabilizadoras del tamaño de la PPLB y que cuenten con un tren de tratamiento similar.

En el tercero y cuarto capítulos se presentan, respectivamente, la metodología experimental del estudio y los principales resultados, así como la discusión de éstos. El estudio experimental se dividió en tres principales etapas: 1) implementación de técnicas analíticas para la determinación de las cianobacterias y sus metabolitos, 2) muestreo y caracterización de agua en la PPLB, y 3) análisis de resultados. Las técnicas desarrolladas y los parámetros

a determinar fueron: a) para las cianobacterias, técnicas de observación al microscopio óptico y cuantificación de clorofila-*a*, por el método 446 de la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) 1997, b) para cuantificar los metabolitos, geosmina (GEO) y 2-metilisoborneol (2-MIB), compuestos que producen olor y sabor terro-mohoso, la técnica utilizada fue micro-extracción en fase sólida acoplada a cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas y c) para cuantificar las cianotoxinas, anatoxina-a (ANA-a), cilindrospermopsina (CYL) y microcistina (MYC), se recurrió a la técnica de extracción en fase sólida acoplada a cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector de fotodiodos. La implementación de todas las técnicas cromatográficas incluyó el desarrollo de las condiciones analíticas de ese método y la obtención de las curvas de calibración de cada compuesto. El muestreo de agua cruda, a la entrada/salida de sedimentadores y del efluente de la PPLB se realizó el mismo día de la semana y en los mismos puntos de muestreo, durante el periodo de junio de 2006 a enero de 2007, de manera semanal los tres primeros meses y de manera quincenal los cinco últimos. La caracterización de las muestras recolectadas permitió determinar que las cianobacterias más abundantes en el agua cruda de la PPLB fueron: *Cylindrospermopsis sp.*, *Anabaena spp.*, y *Aphanizomenon sp.* Cuatro metabolitos producidos por estas cianobacterias también fueron identificados y cuantificados: anatoxina-a, cilindrospermopsina, geosmina y 2-metilisoborneol. En particular, las concentraciones de GEO y 2-MIB en el efluente rebasaron, significativamente, los estándares de Japón para agua potable (10 ng/L), GEO en un 89.47% de las muestras y 2-MIB en 73.68%; por su parte el 17.65% de las muestras de CYL rebasó, significativamente, los estándares de Nueva Zelanda para agua potable (1 µg/L).

SUMMARY

The aim of this thesis is to evaluate the removal of the most important cyanobacteria and its metabolites by the treatment processes installed in the drinking water plant “Los Berros” (PPLB, by its short form in Spanish) of the Cutzamala system. The work was divided into introduction and five chapters: 1) antecedents, 2) theoretical frame, 3) experimental methodology, 4) results and discussion, and 5) conclusions and recommendations.

The first chapter contains a description of: a) the Cutzamala system, b) the drinking water plant, and c) the problems caused by the presence of cyanobacteria and metabolites like geosmin and 2-metilisoborneol that generate earthy and musty smelling compounds in the raw water coming from two of the main supply sources of the PPLB (dams Valle de Bravo and Villa Victoria). Based on an analysis about the limnologist's studies made by the National Water Commission (CNA, by its short form in Spanish) it was determined that the main cyanobacteria growth occurred in 1998. In that year the contents of microorganisms (117,168 Org/mL) were superior to the value proposed (100,000 Org/mL) in the World Health Organization (WHO) criteria for drinking water sources for the two level. Also, it was showed that the application of growth controls to these organisms in the sources, allowed to diminish the concentration of cyanobacteria, in the year of 2005, to a little more than a half (around 48,747 Org/mL). Such parameters suggest that the problem associated to cyanobacteria is not controlled completely in the sources of supply. Considering those facts and because there are not available reports about the removal of these microorganisms and their metabolites (especially those of toxic type) into the PPLB, it was decided that it

was necessary to make a research to assess the performance of the treatment train of drinking water installed in “Los Berros” plant.

In the second chapter, it is presented the state of the knowledge on cyanobacteria and its metabolites. Based on that establishment it was showed that cyanobacteria are microorganisms that live in all types of water (fresh, salt, cold and moderate temperature, etc), anywhere in the world and that they are developed in abundant way (algae flowering or blooms) under conditions of pH (6-9), temperature (20-25°C), nutrients (0.01 mg/L of phosphorus and 0.1 mg/L of soluble inorganic nitrogen). The blooms of these microorganisms cause problems in the operation of drinking water treatment facilities due to the increase of dose of reagents, obstruction of equipment, diminution of the quality of water because they produce earthy and musty smelling compounds (aesthetic parameters), and they posse toxic properties (neurotoxics, hepatotoxics, and so on). Due to these problems and others caused for these polluting agents, some countries like Australia have included this subject within their sustainable development plan. Moreover, there were not found researches about the removal of these micro polluting agents in the drinking water treatment plants as large as PPLB, neither in similar trains of treatment like the installed in “Los Berros”.

In the third and fourth chapters are presented, respectively, the investigation experimental methodology, and the main results and their discussion. The experimental study was divided in three following stages: 1) analytical techniques implementation for the determination of cyanobacteria and its metabolites 2) water sampling and water characterization in the PPLB, and 3) analysis of the results. The implemented techniques and the determined parameters were: a) for cyanobacteria were used observation techniques in the optical microscope and the chlorophyll-*a* was quantified by the 446, Environmental Protection Agency (EPA) 1997 method, b) to quantifying geosmin (GEO) and 2-methylisoborneol (2-MIB) metabolites, compounds that produces earthy and musty smelling, were used solid phase micro-extraction by coupling gas chromatography with mass spectrometer detector, and c) to quantifying cyanotoxins like anatoxin-a, cylindrospermopsin (CYL) and microcystin were used the solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography (HPLC) with a photodiode array (PDA) detector. The implementation of all the chromatographic techniques included the development of the method conditions and to obtain the calibration curves for each compound. The influent water sampling in the input/output from the settlers and the PPLB effluent water sampling were recollected through the period ranging from June 2006 to January 2007 in a weekly way during the three first months and of biweekly way the five last ones. Samples were collected, the same day and in the same sampling points. The collected samples characterization allowed determining that cyanobacteria that were more abundant in the crude water of the PPLB were: *Cylindrospermopsis sp.*, *Anabaena sp.* y *Aphanizomenon sp.* Four metabolites produced by these cyanobacteria were also identified and quantified: anatoxin-a, cylindrospermopsin, geosmin and 2-methylisoborneol. Specifically, the concentrations of GEO and 2-MIB in the effluent, significantly exceeded the standards for potable water in Japan (10 ng/L); for GEO 89.47% and for 2-MIB 73.68 %, besides 17.65% of CYL sampling significantly exceeded the standards of New Zealand for potable water (1 µg/L).

INTRODUCCIÓN

Las aguas superficiales de ríos y lagos son fuentes importantes de abastecimiento de agua, por ello, normalmente soportan altas tasas de extracción. Los ríos poseen la característica de presentar cambios rápidos en su calidad, debido a que las variaciones de flujo (producto de la precipitación pluvial) arrastran y resuspenden sólidos. Los lagos y presas en cambio, poseen la característica de que su calidad se ve modificada en forma gradual y menos drástica, a causa del poco movimiento del agua; por esta característica se pueden contaminar fácilmente, tienen una alta actividad biológica (microorganismos), asociada al color, materia orgánica y material flotante en dichos cuerpos. Uno de los miembros más comunes de la comunidad fitoplanctónica en aguas superficiales son las cianobacterias que, a diferencia de otras bacterias, realizan el proceso de fotosíntesis y por lo tanto, se asemejan a las algas, contienen pigmentos azul-verdosos, verdes y rojos, razón por la cual se les conoce como algas verde azules ([Humm y Wicks, 1980](#); [Lindstöm et al., 2005](#)).

Los principales problemas relacionados con las cianobacterias son: obstrucción de conductos y equipos, en particular los filtros de arena; y producción de metabolitos, usualmente generadores de compuestos que producen olor y sabor terro-mohoso, así como de toxinas que pueden representar un riesgo potencial para la salud humana y en animales, si se consume el agua contaminada por estos compuestos ([Codd, 2000](#); [Codd et al., 2005a](#)). Las cianobacterias y sus metabolitos causan de manera indirecta el agotamiento del oxígeno contenido en las aguas naturales y producen como efecto primario la eutroficación. El efecto secundario incluye la muerte paulatina de los organismos acuáticos con una colonización total del cuerpo de agua que eventualmente se convertirá en un pantano, para finalmente desaparecer ([Hammer, 1996](#)).

Las cianobacterias emplean para su crecimiento, además del oxígeno, el dióxido de carbono, nutrientes (diferentes formas de nitrógeno y fósforo) y elementos (magnesio, boro, cobalto y calcio). En determinadas épocas del año (como en el verano), en que las condiciones de temperatura y concentración de nutrientes son favorables, se presenta un crecimiento excesivo de algas, el cual deteriora la calidad del agua al afectar la variación de

pH, color, turbidez, olor y sabor (Hammer, 1996). Este fenómeno se ha podido observar en las presas abastecedoras y en el agua cruda de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, la más grande del país con capacidad de tratamiento de 20 m³/s (CNA, 2005).

Estos microorganismos se encuentran en aguas superficiales recreativas y fuentes de abastecimiento de agua potable; la literatura señala episodios de cianobacterias o sus metabolitos distribuidos en los cinco continentes, Europa es donde se ha realizado un mayor número de investigaciones. En México, se tiene un reporte (Metcalf y Codd, 2004) sobre la presencia de estos microorganismos, el cual no menciona el cuerpo de agua contaminado, ni el tipo y densidad de cianobacterias detectadas; esto no significa que no existan más cuerpos contaminados en el país, ni tampoco refleja la magnitud del problema asociado a la presencia de cianobacterias y sus metabolitos.

En el país existen más de 491 plantas potabilizadoras que suministran un caudal potabilizado de 85.40 L/s (CNA, 2007), de ellas, 180 plantas potabilizadoras utilizan un tren de tratamiento de agua de tipo convencional (coagulación-floculación, sedimentación y filtración sobre arena). Debido a que la mayoría de los estudios internacionales sobre la remoción de cianobacterias y sus metabolitos se han realizado a nivel de laboratorio, que sus resultados no son concluyentes y que están en función del tipo de agua, es necesario llevar a cabo investigaciones dirigidas a evaluar la remoción de estos microorganismos y de sus metabolitos en plantas potabilizadoras instaladas en nuestro país.

Con base en lo presentado en esta introducción, se plantearon como objetivos los siguientes:

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la remoción de las principales cianobacterias y sus metabolitos en la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.- Cuantificar los principales parámetros indicadores del desarrollo de cianobacterias en el agua cruda de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.
- 2.- Identificar y cuantificar mediante un programa de muestreo y caracterización, los tres tipos más abundantes de cianobacterias y sus metabolitos en el agua cruda y en el agua tratada a lo largo del tren de tratamiento de la PPLB, Sistema Cutzamala.
- 3.- Determinar si las concentraciones de cianobacterias presentes en el agua cruda, se apegan a los criterios propuestos por la Organización Mundial de la Salud para fuentes de abastecimiento de agua potable y determinar si los principales metabolitos en el efluente de la PPLB cumplen con los límites de la normatividad internacional para agua potable.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Localización de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala y de sus principales fuentes de abastecimiento

El Sistema Cutzamala es la mayor obra hidráulica del país, abastece parte de la demanda de agua potable generada por el crecimiento de la población de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). Este sistema tiene una capacidad de diseño para suministrar a la ZMCM hasta 20 m³/s, a través de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. La planta procesa en promedio 15.22 m³/s de agua potable, de los cuales 9.61 m³/s son para el Distrito Federal y 5.61 m³/s para el estado de México (CNA, 2007).

La Planta Potabilizadora “Los Berros” (Figura 1.1) es alimentada por las presas Tuxpan y El Bosque, en el estado de Michoacán; Ixtapan del Oro, Colorines, Valle de Bravo (VB) y Villa Victoria (VV) en el estado de México, así como por la presa Chilesdo, que se construyó para aprovechar las aguas del río Malacatepec.

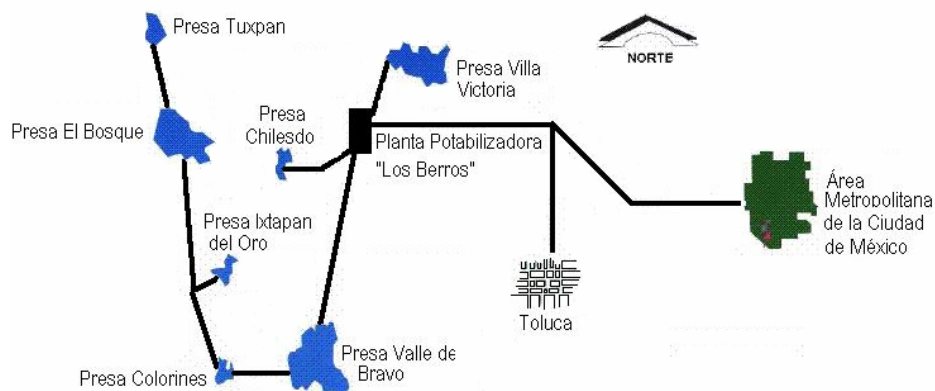


Fig. 1.1 Croquis del Sistema Cutzamala (CNA, 2001).

De acuerdo con los informes de la CNA para el año 2005, los porcentajes promedio mensual de extracción de las dos principales fuentes de abastecimiento de la PPLB, correspondieron a las presas Valle de Bravo y Villa Victoria [*com. per.* Gerencia Regional de Aguas del Valle de México, CNA, 2005]. Entre junio de 2006 y enero de 2007 (Anexo A.1), las presas Colorines, Tuxpan y El Bosque aportaron el mayor caudal a la PPLB (*com. per.* de la CNA, 2007). A continuación se presenta una breve descripción de la localización de estas dos presas y de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, del Sistema Cutzamala.

Presas Valle de Bravo

Se localiza en el municipio del mismo nombre, en el estado de México, al oeste de la ciudad de Toluca, a los 19°21'30" de latitud norte y 100°11'00" de longitud oeste, a una altitud de 1,830 msnm.

El municipio tiene una extensión de 447,313 km² y su cabecera municipal es Valle de Bravo, asentada a la orilla de la presa ([CNA, 2002](#)).

La presa inunda una superficie de 1,855 Ha, su longitud máxima es de 7.3 km y su anchura máxima de 6.3 km, la profundidad máxima alcanza los 38.6 m y tiene una capacidad de almacenamiento de 335 millones de metros cúbicos, por ello, destaca como la presa más importante del estado de México y del Sistema Cutzamala. El embalse recibe cinco tributarios: los ríos Amanalco y Molino, y los arroyos Santa Mónica, González y el Carrizal; abarca una presa de captación de 546.9 km² que a su vez, forma parte de la presa general de la Región Hidrológica del Río Balsas, que comprende una superficie total de 5,217.980 km².

Presa Villa Victoria

Se ubica en el municipio del mismo nombre, en el estado de México, a 6.5 km al norte de la cabecera municipal, de donde toma su nombre. A los 19°27'40" de latitud norte y 100°03'10" de longitud oeste, a una altitud de 2,605 msnm ([CNA, 2002](#)).

El embalse tiene una superficie de 2,915 Ha, su longitud máxima es de 9.5 km, su anchura máxima de 2.0 km, la profundidad máxima alcanza los 12.5 m y tiene una capacidad de almacenamiento de 218 millones de metros cúbicos.

El cuerpo de agua recibe cuatro suministros principales: los ríos la Compañía, San Diego, el Ramal y el Molino y, abarca una cuenca de captación de 617.7 km². Al igual que Valle de Bravo, esta presa forma parte de la cuenca general de la Región Hidrológica del Río Balsas.

Planta Potabilizadora "Los Berros"

Se localiza en el municipio de San José de Villa de Allende, en el estado de México, en el kilómetro 53 de la carretera N° 15 Toluca-Zitácuaro. La descripción del tren de tratamiento instalado en la PPLB se presenta en el siguiente inciso.

1.2 Descripción del tren de tratamiento de la Planta Potabilizadora “Los Berros”

La Planta Potabilizadora “Los Berros” tiene instalado un tren de tratamiento de tipo convencional para producir agua potable, el cual se ilustra en forma de diagrama de bloques en la Figura 1.2.

En la planta de tratamiento están construidos cinco módulos denominados: “B”, “C”, “D”, “E” y “F”, cada uno de los cuales tiene una capacidad de procesamiento de $4 \text{ m}^3/\text{s}$. En cada módulo del tren de tratamiento se realizan los siguientes procesos: homogeneización, pre-oxidación, coagulación, floculación, sedimentación y filtración. A continuación se hace una breve descripción de las etapas del tren de tratamiento (CNA, 2001).

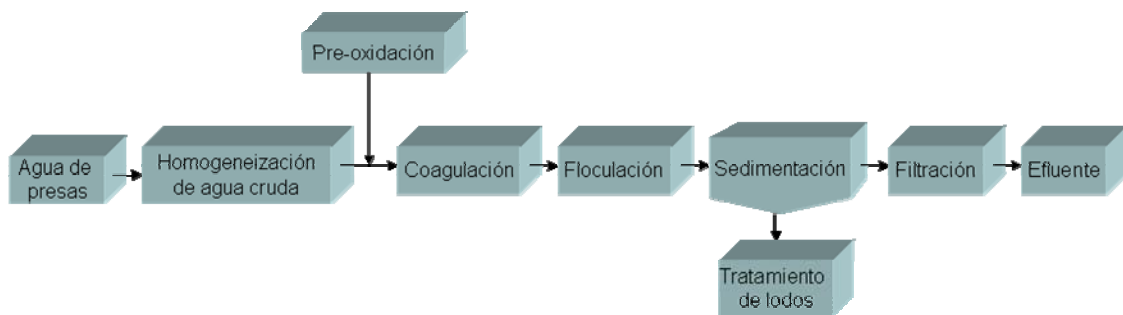


Fig. 1.2 Tren de tratamiento de agua de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala.

Homogeneización de agua cruda: El agua proveniente de las presas que integran el Sistema Cutzamala llega a un tanque de concreto formado por dos cámaras, donde se mezclan las aguas crudas y se homogeneiza su calidad. El tanque tiene una capacidad para almacenar $6,450 \text{ m}^3$ de agua.

Del tanque de recepción, el flujo de las aguas crudas se divide en cinco partes y se conduce a través de los canales Parshall (capacidad de $4 \text{ m}^3/\text{s}$) donde se realizan los procesos de pre-oxidación y coagulación.

Pre-oxidación: El cloro es empleado como oxidante para controlar el desarrollo de microorganismos.

Coagulación: El coagulante usado es sulfato de aluminio ($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$).

Floculación: El tratamiento continúa en la sección de floculación integrada por 4 tanques de floculación. Hasta el año 2000 este proceso se realizaba con la ayuda de paletas agitadoras de eje horizontal, actualmente, los floculadores son de tipo hidráulico con mamparas.

Sedimentación: Cada módulo tiene cuatro tanques de sedimentación con capacidad de $4,000 \text{ m}^3$ cada uno, cuentan con un conjunto de placas paralelas que propician y aceleran la precipitación de los flóculos en suspensión. Una vez concluida la floculación, el agua pasa a cuatro los tanques de sedimentación. Los flóculos se depositan en forma de lodo en el fondo del tanque, de donde son extraídos mediante un sistema de succión suspendido de un flotador (clarivac) que recorre los tanques en sentido longitudinal y los descarga a un canal lateral, para finalmente llevarlos a los espesadores de lodos.

Tratamiento de lodos: Los lodos recolectados en los sedimentadores son distribuidos en cuatro concentradores o espesadores de lodos, una vez espesados son transferidos a un cárcamo de bombeo y la descarga de estas bombas es enviada a una laguna de almacenamiento.

Filtración: En cada módulo, el agua clarificada pasa a la sección de filtros que consta de ocho tanques, cada uno con capacidad de $8,000 \text{ m}^3$, están constituidos de lechos de grava y arena sílice, apoyados en un falso fondo de losas con boquillas micro-granuladas por donde pasa el agua ya filtrada.

Finalmente el efluente filtrado, se conduce a un tanque de recepción de aguas claras con capacidad de $35,000 \text{ m}^3$, que es al mismo tiempo el tanque de sumergencia de la planta de bombeo, desde donde se envía el agua a la Ciudad de México y a la zona conurbada (CNA, 2002).

1.3 Contaminación por cianobacterias del agua de las presas Valle de Bravo y Villa Victoria

A finales de los años noventa, se presentó un desarrollo importante de algas asociado a una mala calidad de agua en la presa de Valle de Bravo, que causó olor y sabor terro-mohoso, fenómeno que generó una serie de quejas entre los consumidores del agua potable de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala (CNA, 1998).

El incremento de la concentración de los nutrientes nitrógeno (N) y fósforo (P) en el embalse, favoreció un crecimiento importante de cianobacterias o *bloom*, hasta alcanzar niveles como el observado en el agua cruda de la presa Valle de Bravo (en la toma de bombeo a la PPLB) en el verano de 1998; en el transcurso de ese año se cuantificó un número total de algas equivalente a 286,532 Org/mL, de los cuales 117,168 Org/mL correspondieron a las cianobacterias.

De acuerdo con los criterios propuestos por la OMS para fuentes de abastecimiento de agua potable (Tabla 2.4) el contenido de cianobacterias rebasa, de manera muy significativa, el valor para el Nivel 2 (100,000 Org/mL). Entre las más abundantes se detectó la denominada *Anabaena spiroides* con 62,544 Org/mL, especie característica de aguas eutróficas y de nivel trófico más avanzado. Este *bloom* algal de cianobacterias se considera el más importante por haber dominado durante siete meses del año y por tratarse de algas productoras de toxinas. Ello indica la necesidad de aplicar un tratamiento para disminuir la concentración de estos microorganismos.

La concentración promedio de clorofila-*a*, en ese año fue de 32.2 µg/L (CNA, 1998), valor que rebasó significativamente el valor propuesto por la OMS para fuentes de abastecimiento de agua potable en el Nivel 1 (1 µg/L). Con base en el valor promedio de clorofila-*a*, la presa Valle de Bravo presentaba eutrofización, ya que un sistema se clasifica como eutrófico, si los valores de concentración media anual de clorofila-*a* en aguas superficiales están entre 8–25 µg/L (Ryding y Rast, 1992 citado en CNA 2005), y si el valor es mayor a 15 µg/L, según la CNA (CNA, 2005).

El desarrollo importante de cianobacterias observado en 1998, se atribuyó a la alta concentración de nutrientes en la cuenca del embalse Valle de Bravo, proveniente de fuentes

puntuales de descargas de aguas residuales (57%) y de fuentes difusas como aguas de retorno agrícola (43%).

Debido al estado eutrófico del embalse Valle de Bravo, en el estudio limnológico realizado por la CNA se propusieron una serie de acciones en la presa y en la cuenca, a fin de disminuir su nivel trófico y por ende los crecimientos de cianobacterias (CNA, 1998). Las acciones se enlistan a continuación:

Acciones en el embalse:

❖ Cambiar el nivel de extracción de agua en la obra de toma, a una profundidad mayor, durante todo el año.

❖ Aplicar sulfato de aluminio al embalse durante el invierno para reducir la concentración de fósforo por precipitación, inactivar sus sedimentos y evitar así su aporte de nutrientes a la columna de agua.

❖ Instalar aereadores hipolimnéticos como parte de una solución integral de la problemática presentada en el embalse de la presa Valle de Bravo, lo que traería como beneficio:

- Aumentar el contenido de oxígeno en el hipolimnio.
- Proveer un incremento del hábitat y suministro de alimento para peces.
- Abatir la carga interna de fósforo al establecer condiciones aeróbicas en la interfase agua-sedimento.

❖ Introducir agua procedente de la presa El Bosque, lo que podría resultar en algún beneficio, siempre y cuando su concentración de nutrientes sea menor a la existente en el embalse Valle de Bravo.

❖ Permitir la recolonización de lirio acuático en el embalse para controlar su cobertura y mantener su biomasa en la entrada de los ríos tributarios y descargas de aguas residuales.

❖ Realizar estudios que consideren la introducción de peces fitoplanctófagos al embalse o el biomanipuleo de su cadena trófica.

Acciones en la Cuenca:

- ❖ Remover nutrientes de sus principales fuentes de aporte de agua residual, generados en los poblados y basureros existentes en la cuenca, aplicando programas de saneamiento.

- ❖ Construir pre-embalses para la remoción de nutrientes por su conversión de la forma disuelta a la forma particulada (principalmente fitoplancton); además de la sedimentación del fitoplancton y otros materiales particulados debido a la presencia de floculantes naturales. Químicamente la absorción de ortofosfatos en solución puede llevarse a cabo durante un largo tiempo en el agua de los ríos, pero la asimilación de los ortofosfatos por las algas es más importante en los pre-embalses, compitiendo con los procesos químicos y fisicoquímicos, particularmente en el intervalo de pH de 6-8.

- ❖ Optimizar el control de la irrigación y el uso de fertilizantes y plaguicidas en la cuenca.

La aplicación del conjunto de medidas podría *a priori* lograr la disminución del nivel trófico y por consiguiente, reducir las poblaciones de cianobacterias, aunque solamente se han implementado parte de las medidas, por lo que esta condición ha prevalecido según lo indican los reportes de muestreos limnológicos realizados de 1999 a 2005 en las presas Valle de Bravo y Villa Victoria (CNA, 2005). A continuación se analizan los principales parámetros indicadores de la condición trófica y los correspondientes análisis microbiológicos, obtenidos de las dos presas en el año 2005.

Antes de realizar el análisis de los resultados, es conveniente mencionar que las condiciones óptimas para el desarrollo de un *bloom* o florecimiento de cianobacterias se relacionan directamente con parámetros como el pH en un intervalo de 6 a 9, la temperatura en un intervalo de 20 a 25°C, la presencia de una alta intensidad de luz y el incremento de la concentración de nutrientes como nitrógeno y fósforo (Msagati et al., 2006).

También es necesario señalar que la intensidad del *bloom* cianobacterial está determinada, principalmente, por la cantidad disponible de iones nitrato.

Los resultados de los parámetros fisicoquímicos, indicadores indirectos del crecimiento de cianobacterias, registrados por la CNA para los meses de junio, agosto y octubre del año

2005, para las presas Valle de Bravo y Villa Victoria, se representan de manera gráfica (Figuras 1.3 y 1.4).

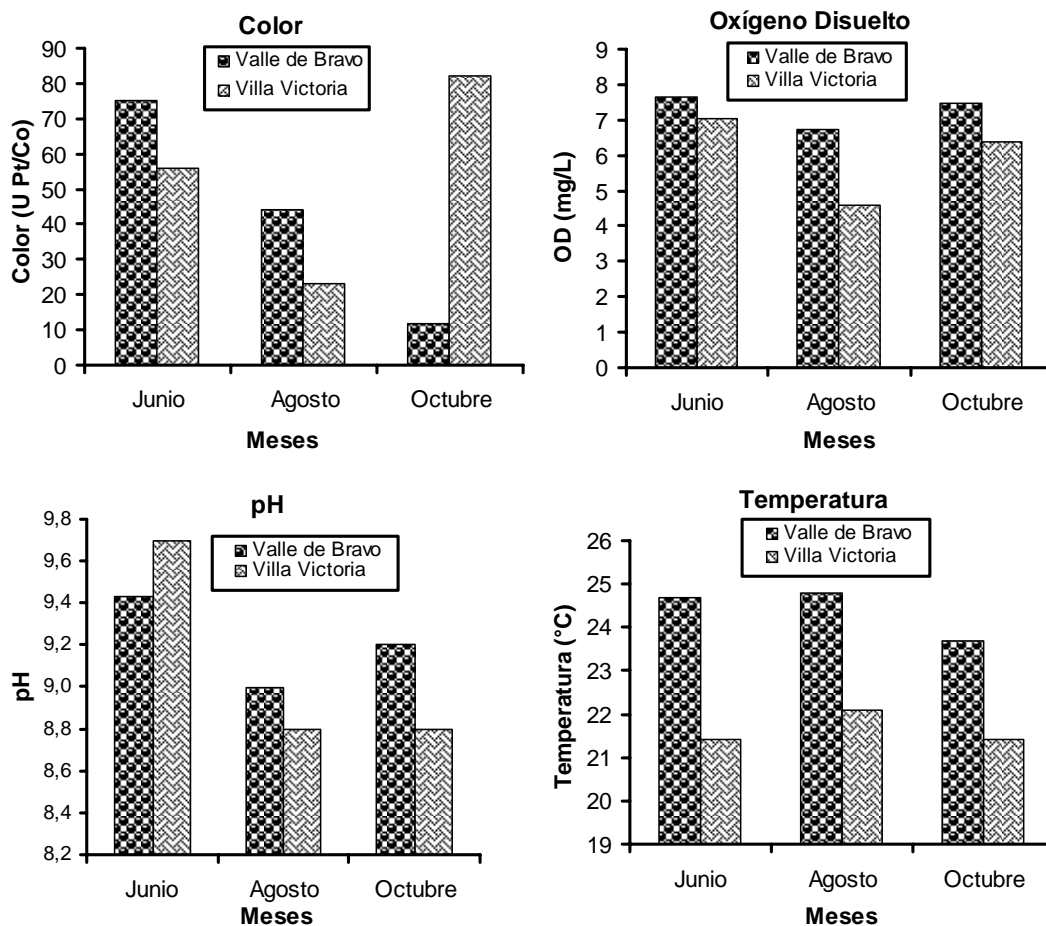


Fig. 1.3 Color, oxígeno disuelto, pH y temperatura registrados en el agua de las presas Valle de Bravo y Villa Victoria en junio, agosto y octubre de 2005 (CNA, 2005).

Si la relación [(nitrógeno total - nitratos) / nitrógeno total], medida como un porcentaje aumenta hasta el valor de 80%, las cianobacterias tienden a dominar en la comunidad de fitoplancton (CNA, 1998). Cuando esta relación excede de 90%, la concentración de nitratos, en la columna de agua usualmente es mínima. Entonces, el proceso activo de fijación de nitrógeno promueve el crecimiento de cianobacterias y su predominancia es absoluta. Por otra parte, en algunas ocasiones se ha observado que cuando la concentración de fósforo aumenta en un cuerpo de agua (>0.150 mg/L), la biomasa algal se incrementa aún más (CNA, 1998).

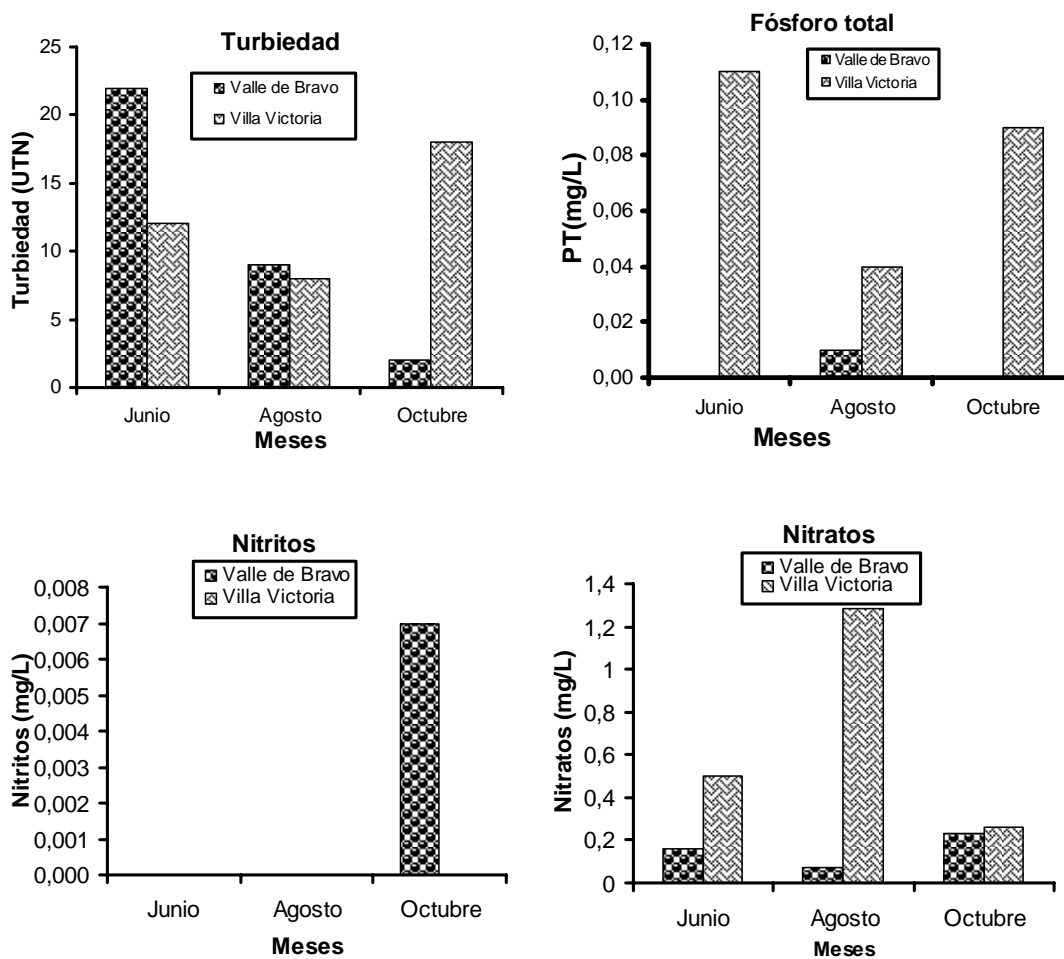


Fig. 1.4 Turbiedad, fósforo total, nitritos y nitratos registrados en el agua de las presas Valle de Bravo y Villa Victoria en junio, agosto y octubre de 2005 (CNA, 2005).

El análisis de los resultados obtenidos para algunos parámetros fisicoquímicos y microbiológicos (densidad de algas), se realizó con base en la comparación de los valores numéricos registrados respecto a los límites establecidos en los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, publicados en el Diario Oficial de la Federación el 13 de diciembre de 1989 (Tabla 1.1), para fuentes de abastecimiento de agua potable y considerando las condiciones de temperatura, pH y nutrientes requeridos para el crecimiento de cianobacterias.

Tabla 1.1 Parámetros fisicoquímicos determinados en las presas Valle de Bravo y Villa Victoria en 2005 (CNA, 2005).

| PARÁMETRO | INTERVALO DE CRITERIOS ECOLÓGICOS (CNA, 1998) | JUNIO | | AGOSTO | | OCTUBRE | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|-------|--------|-------|---------|-------|
| | | VB | VV | VB | VV | VB | VV |
| Color (U Pt-Co) | 75 | 75 | 56 | 44 | 23 | 12 | 82 |
| Oxígeno disuelto (mg/L) | 4 | 7.6 | 7.1 | 6.7 | 4.6 | 7.5 | 6.4 |
| pH (Unidades de pH) | 5-9 | 9.4 | 9.7 | 9 | 8.8 | 9.2 | 8.8 |
| Temperatura (°C) | --- | 24.7 | 21.4 | 24.8 | 22.1 | 23.7 | 21.4 |
| Turbiedad (UTN) | --- | 22 | 12 | 9 | 8 | 2 | 18 |
| Sólidos suspendidos totales (mg/L) | 500 | 10 | 10 | 10 | 22 | 6 | 12 |
| Fósforo (mg/L) | --- | <0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | <0.01 | 0.09 |
| Nitritos (mg/L) | 0.05 | nd | nd | nd | nd | 0.007 | nd |
| Nitratos (mg/L) | 5 | 0.161 | 0.501 | 0.0 | 1.00 | 0.234 | 0.264 |
| Nitrógeno total Kjeldahl (mg/L) | --- | 0.640 | 0.73 | 0.76 | 1.284 | 0.57 | 1.02 |
| $(\text{Nitrógeno total} - \text{Nitratos}) * 100$ Nitrógeno total | --- | 74.8% | 31.4% | 0.0 | 22.1% | 58.9% | 74.1% |

U Pt-Co: Unidad platino cobalto, UTN: Unidades de turbiedad nefelométricas, nd: no determinado

Los datos de los parámetros señalados en negritas son los que rebasaron el valor propuesto por los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, para fuentes de abastecimiento de agua potable y corresponden al color (en una muestra), oxígeno disuelto (en seis muestras) y pH (en tres muestras). Estos valores de pH combinados con los de temperatura y nitratos disponibles, también pudieron favorecer el crecimiento de cianobacterias en el mes de junio en la presa VB. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos en los análisis microbiológicos de algas para estas presas, los cuales se presentan a continuación.

Existe una correlación entre las concentraciones de fósforo y nitrógeno de un embalse y la cantidad de fitoplancton que puede contener. Por ejemplo, concentraciones de fósforo de 0.01 mg/L se consideran que limitan el crecimiento del fitoplancton, salvo para las cianobacterias, debido a que éstas, son capaces de fijar el nitrógeno atmosférico y entonces, aprovechan la situación para desarrollarse en mayor cantidad respecto a otros tipos de fitoplancton (CNA, 2005).

Una concentración de 0.1 mg/L de nitrógeno inorgánico soluble es considerada, durante la época de crecimiento del fitoplancton, el valor mínimo para mantener el crecimiento equilibrado entre diferentes tipos de algas (CNA, 2005).

Las condiciones adecuadas, en términos de concentración de nutrientes, para la predominancia de cianobacterias se presentaron en el mes de junio de 2005. La relación [(nitrógeno total - nitratos) / nitrógeno total], medida como porcentaje, registró en la presa Valle de Bravo en ese mes, un valor de 74.8%, que es muy cercano al 80% e indica una posible predominancia de las cianobacterias respecto a otras algas.

Por otra parte, este embalse fue clasificado en 2005 como hipertrófico, debido a que el valor de la concentración promedio anual de clorofila-*a* medida en el monitoreo biológico fue de 37.27 µg/L (CNA, 2005), valor que supera al registrado en 1998 de 32.2 µg/L. Esta concentración rebasó significativamente el Nivel 1 (1 µg/L) propuesto por la OMS para fuentes de abastecimiento para agua potable, aunque resulta inferior al Nivel 2 (50 µg/L).

Los resultados completos del análisis microbiológico, correspondientes al fitoplancton, para los meses de junio, agosto y octubre, se presentan en las Tablas 1.2 y 1.3 y en las Figuras 1.5 y 1.6. La máxima densidad de cianobacterias detectadas en la toma de bombeo de la presa Valle de Bravo hacia la PPLB (Tabla 1.2), para el año 2005 fue de 48,747 Org/mL.

Esta cifra es casi la mitad del valor registrado para el agua cruda de la presa Valle de Bravo en 1998, sin embargo, rebasa de manera muy significativa el valor propuesto por los criterios de la OMS para fuentes de abastecimiento para agua potable en el Nivel 1 (2,000 Org/mL), y según sus recomendaciones, esta concentración debe ser reducida a través de un tratamiento al agua cruda.

Entre las cianobacterias más abundantes en la presa Valle de Bravo, se registraron: *Anabaena tenericaulis* (41,360 Org/mL) y *Microcystis incerta* (5,765 Org/mL). Estas cianobacterias también son productoras de olor y sabor terro-mohoso (Vaitomaa, 2006), al igual que la cianobacteria más abundante en 1998 (*Anabaena spiroides* con 62,544 Org/mL). El cambio de la abundancia de especies se puede atribuir entre otros factores, a cambios ocurridos en el embalse, a los tipos de técnicas de muestreo, al equipo de muestreo empleado, a la profundidad de la toma y a la identificación aplicada (ya sea física o bioquímica) en cada caso.

Es importante mencionar que las cianofitas (llamadas cianobacterias) más abundantemente detectadas en los monitoreos biológicos de 1998 y 2005 en estas presas, no sólo son productoras de compuestos causantes de olor y sabor terro-mohoso (geosmina y 2-metilisoborneol), sino también de las cianotoxinas conocidas como microcistina y anatoxina-a. De acuerdo con [Baudin et al. \(2006\)](#), para que se tenga la presencia de un episodio de olor y sabor terro-mohoso en el agua cruda, se requiere una concentración máxima de cianobacterias de 403,000 Org/mL; en 1998 el valor registrado en la presa Valle de Bravo (117,168 Org/mL) representó el 29% de esa concentración máxima.

En el mes de junio de 2005, la abundancia registrada por el grupo de algas en la presa Valle de Bravo fue la siguiente: *Cyanophyta* (indicadora de contaminación orgánica y producción de cianotoxinas) 85%, *Pyrrophyta* 10%. *Chlorophyta* 4% y *Chrysophyta* 1%.

Tabla 1.2 Densidad de fitoplancton presente en la presa Valle de Bravo (CNA, 2005).

| JUNIO | | AGOSTO | | OCTUBRE | |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|
| División/Especie | Org/mL | División/Especie | Org/mL | División/Especie | Org/mL |
| <i>CHLOROPHYTA</i> | | <i>CHLOROPHYTA</i> | | <i>CHLOROPHYTA</i> | |
| <i>Scenedesmus</i> | 480 | <i>Closterium biconvexum</i> | 375 | <i>Dictyosphaerium ehrebergianum</i> | 16 |
| <i>Staurastrum leptocladum</i> | 380 | <i>Closteropsis longissima</i> | 930 | <i>Pediastrum duplex</i> | 94 |
| <i>Staurastrum paradoxum</i> | 440 | <i>Coelastrum microporum</i> | 1500 | <i>Scenedesmus</i> | 60 |
| <i>CHRYSOPHYTA</i> | | <i>Coelastrum reticulatum</i> | 2,800 | <i>Staurastrum dejectum</i> | 566 |
| <i>Fragilaria crotonensis</i> | 240 | <i>Pediastrum clathratum</i> | 700 | <i>Staurastrum leptocladum</i> | 15.2 |
| <i>CYANOPHYTA</i> | | <i>Pediastrum duplex</i> | 500 | <i>Staurastrum paradoxum</i> | 1,350 |
| <i>Anabaena spiroides</i> | 620 | <i>Staurastrum dejectum</i> | 200 | <i>CHRYSOPHYTA</i> | |
| <i>Anabaena tenericaulis</i> | 23,940 | <i>Staurastrum leptocladum</i> | 2,400 | <i>Cyclotella ocellata</i> | 176 |
| <i>Microcystis incerta</i> | 5,640 | <i>Staurastrum paradoxum</i> | 6,200 | <i>Fragilaria crotonensis</i> | 24,080 |
| <i>PYRROPHYTA</i> | | <i>CHRYSOPHYTA</i> | | <i>CYANOPHYTA</i> | |
| <i>Ceratium hirudinella</i> | 3,640 | <i>Cyclotella ocellata</i> | 1,200 | <i>Anabaena tenericularis</i> | 2,120 |
| TOTAL | 35,380 | <i>Fragilaria crotonensis</i> | 55,100 | <i>Lyngbya sp.</i> | 1,002 |
| | | <i>CYANOPHYTA</i> | | <i>Microcystis incerta</i> | 25 |
| | | <i>Anabaena tenericaulis</i> | 15,300 | <i>PYRROPHYTA</i> | |
| | | <i>Microcystis incerta</i> | 100 | <i>Ceratium hirudinella</i> | 376 |
| | | <i>PYRROPHYTA</i> | | <i>Glenodinium gymnodinium</i> | 426 |
| | | <i>Ceratium hirudinella</i> | 5,600 | TOTAL | 30,306 |
| | | <i>Glenodinium gymnodinium</i> | 100 | | |
| | | TOTAL | 93,005 | | |

Tabla 1.3 Densidad de fitoplancton presente en la presa Villa Victoria (CNA, 2005).

| JUNIO | | AGOSTO | | OCTUBRE | |
|--------------------------------------|--------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
| División/Especies | Org/mL | División/Especies | Org/mL | División/Especies | Org/mL |
| <i>CHLOROPHYTA</i> | | <i>CHLOROPHYTA</i> | | <i>CHLOROPHYTA</i> | |
| <i>Dictyosphaerium ehrenbergiaum</i> | 425 | <i>Aulocoseira distans</i> | 1,575 | <i>Dictyosphaerium ehrenbergiaum</i> | 112.5 |
| <i>Closterium biconvexum</i> | 350 | <i>Dictyosphaerium ehrenbergiaum</i> | 3,550 | <i>Coelastrum microporum</i> | 1,467.5 |
| <i>Closteropsis longissima</i> | 150 | <i>Coelastrum microporum</i> | 2,100 | <i>Pediastrum clathratum</i> | 800 |
| <i>Coelastrum microporum</i> | 2,450 | <i>Coelastrum reticulatum</i> | 1,025 | <i>Pediastrum duplex</i> | 1500 |
| <i>Pediastrum clathratum</i> | 1,528 | <i>Closteropsis longissima</i> | 640 | <i>Pediastrum simplex</i> | 1,397.5 |
| <i>Pediastrum duplex</i> | 1,125 | <i>Pediastrum clathratum</i> | 907.5 | <i>Scenedesmus</i> | 4145 |
| <i>Pediastrum simplex</i> | 1,750 | <i>Pediastrum duplex</i> | 2375 | <i>Staurastrum dejectum</i> | 707.5 |
| <i>Scenedesmus</i> | 6,550 | <i>Pediastrum simplex</i> | 1205 | <i>Staurastrum leptocladum</i> | 972.5 |
| <i>Staurastrum leptocladum</i> | 2,325 | <i>Scenedesmus</i> | 8,375 | <i>Staurastrum paradoxum</i> | 2620 |
| <i>Staurastrum paradoxum</i> | 5,075 | <i>Staurastrum leptocladum</i> | 2,700 | <i>CHRYSOPHYTA</i> | |
| <i>Staurastrum dejectum</i> | 4,925 | <i>Staurastrum paradoxum</i> | 3,225 | <i>Cyclotella ocellata</i> | 572.5 |
| <i>CHRYSOPHYTA</i> | | <i>Staurastrum dejectum</i> | 2,400 | <i>Fragilaria Crotonensis</i> | 1,817.5 |
| <i>Asterionella formosa</i> | 2,3825 | <i>CHRYSOPHYTA</i> | | <i>Tribonema sp.</i> | 1,300 |
| <i>Cyclotella ocellata</i> | 226.25 | <i>Asterionella Formosa</i> | 17,700 | <i>CYANOPHYTA</i> | |
| <i>Fragilaria crotonensis</i> | 425 | <i>Cyclotella ocellata</i> | 1,775 | <i>Anabaena tenericularis</i> | 10,282.5 |
| <i>Tribonema sp.</i> | 2,975 | <i>Tribonema sp.</i> | 3,350 | <i>Microcystis incerta</i> | 140 |
| <i>CYANOPHYTA</i> | | <i>CYANOPHYTA</i> | | <i>PYRROPHYTA</i> | |
| <i>Anabaena tenericularis</i> | 9,625 | <i>Anabaena tenericularis</i> | 5,975 | <i>Ceratium hirudinella</i> | 582.5 |
| <i>Microcystis incerta</i> | 225 | <i>Microcystis incerta</i> | 225 | <i>Glenodinium gymnodinium</i> | 1,957.5 |
| <i>PYRROPHYTA</i> | | <i>PYRROPHYTA</i> | | TOTAL | |
| <i>Ceratium hirudinella</i> | 950 | <i>Ceratium hirudinella</i> | 695 | | 30,375 |
| TOTAL | 64,904 | <i>Glenodinium gymnodinium</i> | 12,700 | | |
| | | TOTAL | 72,497.5 | | |

La abundancia de cianofitas se debió a que en el mes de junio de 2005 se registraron las condiciones de pH, temperatura y los niveles de nutrientes en la presa Valle de Bravo, que favorecieron un desarrollo significativo (85% de abundancia relativa) de estos microorganismos.

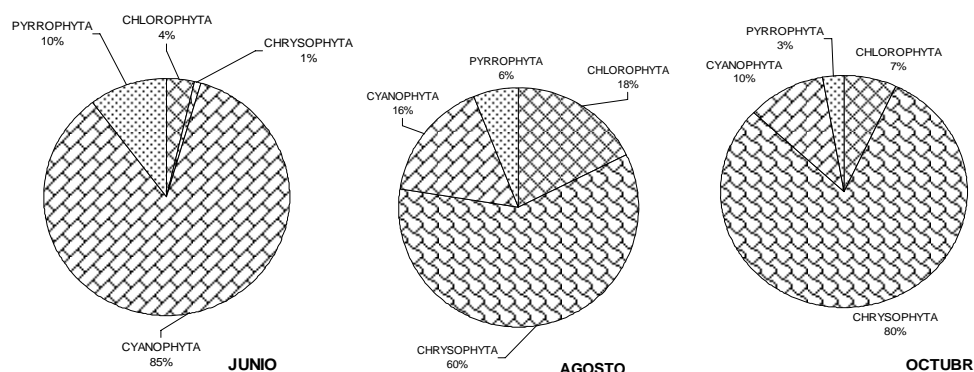


Fig. 1.5 Abundancia relativa de fitoplancton presente en el agua de la presa Valle de Bravo durante los meses de junio, agosto y octubre de 2005 (CNA, 2005).

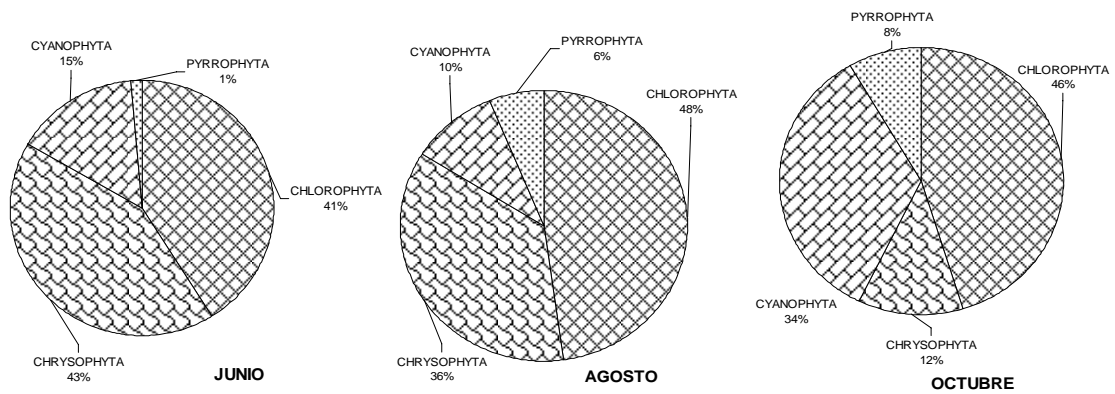


Fig. 1.6 Abundancia relativa de fitoplancton presente en el agua de la presa Villa Victoria durante los meses de junio, agosto y octubre de 2005 (CNA, 2005).

En el caso de la presa Villa Victoria, las condiciones de pH, temperatura y los niveles de nutrientes se verificaron en el mes de octubre y la abundancia relativa de cianofitas fue de 34%, porcentaje rebasado por las clorofitas que presentaron 46% de abundancia relativa.

Con base en el análisis presentado sobre los estudios limnológicos de las dos principales presas que abastecen la PPLB (Valle de Bravo y Villa Victoria), se considera que el problema de contaminación por cianobacterias prevalece en tales fuentes, lo que hace necesario identificar y cuantificar los géneros más abundantes de estos microorganismos y sus metabolitos asociados, para determinar si el tren de tratamiento instalado en la PPLB remueve estos contaminantes a los niveles propuestos por criterios y estándares para agua potable.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Generalidades de cianobacterias

2.1.1 Definición y clasificación

Las cianobacterias fueron designadas durante mucho tiempo como cianofitas (*Cyanophyta*, algas azul-verdes) o cianofíceas (*Cyanophyceae*). Son organismos procarióticos, autótrofos, fotosintéticos y se clasifican como bacterias Gram negativas (Stewart et al., 2004). Es muy probable que las cianobacterias hayan sido los primeros seres que, siendo aerobios, contribuyeron (gracias a la fotosíntesis) a la formación del oxígeno en la tierra, y por tanto, son los responsables del cambio atmosférico (Bergfeld et al., 2006).

La diversidad morfológica de las cianobacterias es amplia. Se conocen formas unicelulares y filamentosas. Se pueden clasificar en cinco grupos morfológicos (Tabla 2.1):

a) unicelulares o cenobios que se dividen por fisión binaria, b) unicelulares o cenobios que se dividen por fisión múltiple (colonial), c) filamentosas sin heterocistos, d) filamentosas con células especiales fijadoras de nitrógeno o heterocistos, y e) filamentosas ramificadas. La Tabla 2.1 ilustra estos grupos, su morfología, tipo de reproducción, orden y los géneros más representativos.

Tabla 2.1 Clasificación de cianobacterias (<http://lakes.chebucto.org/cyano.html>).

| Grupo | Morfología | Reproducción | Orden | Géneros más representativos |
|-------|----------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I | Unicelulares o cenobios | Fisión Binaria | <i>Chroococcales</i> | <i>Cyanothece, Chroococcus, Gloebacter, Gloethece, Gloeocpasa, Merismopedia, Mycrocistis, Synechococcus</i> y <i>Synechocystis</i> |
| II | Unicelulares o cenobios | Fisión Múltiple | <i>Chamaesiphonales</i> | <i>Chamaesiphon, Chroococciopsis, Demorcarpa</i> y <i>Dermocarpella</i> |
| | | | <i>Pleurocapsales</i> | <i>Hyella, Myxosarcina, Pleurocapsa</i> y <i>Xenococcus</i> |
| III | Filamentosas sin heterocistos | Fragmentación tricroma | Orden: <i>Nostocales</i> Familia: <i>Oscillatoriaceae</i> | <i>Arthrospira, Lyngbya, Microcoleus, Oscillatoria, Plectonema, Phormidium, Pseudanabaena</i> y <i>Spirulina</i> |
| IV | Filamentosas que producen heterocistos | Fragmentación tricroma | Familia: <i>Nostocaceae</i> | <i>Anabaena, Aphanizomenon, Cyanodroserum, Cylindrospermopsis, Nodularia</i> y <i>Nostoc</i> |
| | | | Familia: <i>Rivulariaceae</i> | <i>Calothrix, Dichothrix, Gloeotrichia</i> y <i>Rivularia</i> |
| | | | Familia: <i>Scytonemataceae</i> | <i>Scytonema</i> y <i>Tolypothrix</i> |
| V | Filamentosas ramificadas | Fragmentación tricroma | <i>Stigonematales</i> | <i>Chorogloeopsis, Hapalosiphon, Fischerella, Mastigocoleus, Nostochopsis, Stigonema</i> y <i>Westiella</i> |

2.1.2 Características fisicoquímicas

Las cianobacterias poseen una distribución amplia, ocupan medios húmedos y acuáticos muy variados que incluyen fuentes termales, aguas frías, saladas y dulces. Su tamaño oscila entre 1 µm y varios micrómetros.

Sus células están constituidas por pared celular, protoplasma, centroplasma y cromoplasma (presenta pigmentos fotosintéticos situados en los tilacoides). Su reproducción es asexual y se puede llevar a cabo de tres formas: bipartición, fragmentación y esporulación.

2.1.3 Factores que influyen el desarrollo de cianobacterias

Diferentes factores ambientales favorecen la presencia de las cianobacterias, como temperatura, condiciones de luz-energía, capacidad de fijar nitrógeno atmosférico, pH alto, baja tasa de filtración por el zooplancton y baja precipitación. Con base en lo señalado por [Msagati et al. \(2006\)](#), se elaboró la Tabla 2.2 en donde se mencionan los valores de los factores de desarrollo de cianobacterias en un cuerpo de agua.

Tabla 2.2 Factores de desarrollo de cianobacterias.

| | |
|-----------------------|------------------------------------------|
| Temperatura: 20-25° C | Baja precipitación pluvial |
| pH: 6-9 | Intensidad de luz alta |
| Poco viento | 0.01 mg/L de fósforo |
| Estancamiento de agua | 0.1 mg/L de nitrógeno inorgánico soluble |

En general, las condiciones óptimas para el crecimiento de cianobacterias es en los meses de marzo a junio para *Mycrocistis*, en todo el año para *Anabaena* y en los meses de junio a febrero para *Aphanizomenon* y *Cylindrospermopsis* ([Stewart et al., 2004](#)).

2.1.4 Técnicas para determinar cianobacterias

Las técnicas para detectar cianobacterias son varias y se pueden clasificar en: microbiológicas (siembra de colonias y microscopía) y bioquímicas (técnicas moleculares como PCR “Reacción en cadena de la polimerasa”, del inglés Polymerase Chain Reaction). La Tabla 2.3 presenta de manera comparativa el principio de cada método, el tiempo de análisis, la sensibilidad y el costo de estas técnicas.

Tabla 2.3 Técnicas para detectar cianobacterias.

| Método | Principio de método | Tiempo de análisis por muestra | Sensibilidad | Costo | Referencia |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------|------------------------------------|
| Microbiológico | Cultivo de cianobacterias | 3-6 semanas | NR | Medio | Hawkes (2000) |
| | Observación en microscopio óptico | 4 horas | 5 000-10 000 células/mL | Bajo | Andersen (1996) |
| | Observación en microscopio invertido | 4 horas | 20– 500 células/mL | Medio | Andersen (1996) |
| | Observación en microscopio epifluorescencia | 15 minutos | 1-10 células/mL | Alto | Andersen (1996) |
| Bioquímico | Reacción en cadena de la polimerasa (PCR) | 3 horas | NR | Alto | Nubel (1997) |
| | Hibridación <i>in situ</i> , fluorescencia con amplificación de la señal de tiramina | 25 minutos | NR | Muy Alto | Not et al., (2002) |

NR: No Reportado

Considerando los criterios del tiempo de análisis (cortos), costos (medios y bajos) y sensibilidad (alta), se puede concluir que los tres mejores métodos son ([Andersen, 1996](#); [Not, et al., 2002](#)):

- 1) Observación en microscopio invertido.
- 2) Observación en microscopio óptico.
- 3) Hibridación *in situ*, fluorescencia con amplificación de la señal de tiramina.

2.1.5 Normatividad y criterios de calidad de agua para cianobacterias

En el ámbito internacional, la Organización Mundial de la Salud es la única institución que propone criterios para regular la concentración de cianobacterias en fuentes de abastecimientos de agua potable ([WHO, 1998](#)).

Este organismo también establece tres niveles de alerta con base en valores límites para la concentración de clorofila-*a*, que es un parámetro indirecto de la presencia de cianobacterias y para la densidad de células cianobacteriales. En caso de que se presenten dichos niveles de alerta, propone llevar a cabo acciones como las descritas en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Guía de la Organización Mundial de la Salud para cianobacterias en fuentes de abastecimiento de agua potable. Resumen (Chorus y Bartram, 1999).

| Nivel de alerta | Densidad de células de cianobacterias o concentración de clorofila- <i>a</i> | Acciones |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vigilancia | 200 células cianobacteriales/mL | Detectar cianobacterias en muestras de agua. Realizar monitoreos continuos semanalmente. No existen condiciones de <i>bloom</i> por la poca densidad detectada. |
| 1 | 2,000 células cianobacteriales/mL o 1 µg/L de clorofila- <i>a</i> | Aplicar un tratamiento, ya que se observan tendencias a un incremento de cianobacterias o a mantener un número moderado. Hacer pruebas de toxinas en las fuentes de agua potable, particularmente si predominan las especies tóxicas. Contabilizar semanalmente la cantidad de cianobacterias y emitir informes al público. Existe un bajo riesgo de irritación en la piel o de enfermedades gastrointestinales, por contacto recreacional primario (nadar, esquí acuático, etc.). |
| 2 | 100,000 células cianobacteriales/mL o 50 µg/L de clorofila- <i>a</i> | Realizar pruebas de toxicidad semanalmente en todos los abastecimientos. Persiste un alto número de cianobacterias tóxicas en todos los recursos acuáticos, localizadas a simple vista, se forman películas y el agua sin tratamiento adecuado no es apta para beber. Efectuar conteos de cianobacterias semanalmente y de forma continua, ya que se incrementa el riesgo de efectos adversos para la salud de las personas que tengan contacto recreativo con las fuentes de abastecimiento. Aumentar la divulgación en los medios para alertar a la población acerca del riesgo que se corre en las fuentes de abastecimiento. |

En el nivel de alerta clasificado como de Vigilancia, sólo se considera el criterio de densidad de células con un valor bajo (200 Org/mL). En este nivel no se tiene riesgo a la salud causado por la presencia de cianobacterias. En los Niveles de alerta 1 y 2 se incrementa la cantidad de células cianobacteriales/mL, se considera también la concentración de clorofila-*a*, el nivel de riesgo se incrementa significativamente, y por lo tanto, las acciones están dirigidas a cuantificar y disminuir dicho riesgo. Algunos ejemplos de esas acciones son:

- 1) Cuantificar toxicidad y cianotoxinas y 2) Tratar el agua cruda.

En México no se tienen criterios que consideren a las cianobacterias o a la clorofila-*a* (parámetro indirecto). En los Criterios Ecológicos para fuentes de abastecimiento de agua potable y para protección de vida acuática (Tabla 2.5), la Comisión Nacional del Agua solamente establece valores límites para características bacteriológicas (1 parámetro), físicas (2 parámetros) y químicas (14 parámetros).

Tabla 2.5 Criterios ecológicos para fuentes de abastecimiento de agua potable
(CNA, 2005).

| Características | Parámetros | Criterio Ecológico | Indicador indirecto de presencia de cianobacterias |
|-----------------|-----------------------------|--------------------|----------------------------------------------------|
| Bacteriológicas | Coliformes fecales | 1.0 NMP/100 mL | ✗ |
| Físicas | Color | 75 U Pt-Co | ✓ |
| | Olor | Ausente | ✓ |
| Químicas | Aluminio | 0.02 mg/L | ✗ |
| | Demanda química de oxígeno | 10 mg/L | ✗ |
| | Grasas y aceites | Ausente | ✗ |
| | Hierro | 0.3 mg/L | ✗ |
| | Manganeso | 0.1 mg/L | ✗ |
| | Nitratos | 5 mg/L | ✓ |
| | Nitritos | 0.05 mg/L | ✓ |
| | Sólidos totales | 1.0 mg/L | ✗ |
| | Sólidos suspendidos totales | 500 mg/L | ✓ |
| | Sólidos disueltos totales | 500 mg/L | ✗ |
| | Sulfatos | 500 mg/L | ✗ |
| | Ortofosfatos | 0.1 mg/L | ✓ |
| | Oxígeno disuelto | 4 mg/L | ✓ |
| | pH | 5-9 | ✓ |

De estos 17 parámetros, ocho son indicadores indirectos de la presencia de cianobacterias en fuentes de abastecimiento, como son: color, olor, nitratos, nitritos, sólidos suspendidos totales, ortofosfatos, oxígeno disuelto y pH.

Cuando es menor el valor del parámetro relativo al color, se tiene una mayor penetración de luz solar, que favorece la captación por las cianobacterias. El olor puede indicar la presencia de metabolitos de las cianobacterias, 2-metilisoborneol y geosmina, causantes de un problema estético en el agua (olor y sabor terro-mohoso).

Las concentraciones de nitritos (0.1 mg/L), nitratos (0.1 mg/L) y fosfatos (0.01 mg/L), se consideran indicadores de crecimiento algal, ya que estos parámetros son nutrientes para las cianobacterias (Msagati et al., 2006).

Los sólidos suspendidos totales son indicadores indirectos de la presencia de cianobacterias, debido a que éstas son microorganismos que poseen un sistema de flotación.

El oxígeno disuelto es un indicador indirecto del estado eutrófico del agua. En un embalse “ideal”, la concentración de oxígeno es de 12 ó 13 mg/L; en estado eutrófico la concentración oscila entre 9 y 4 mg/L ([Volterra y Bovalam, 2002](#)).

El pH en un intervalo de 6-9 favorece el desarrollo de cianobacterias ([Msagati et al., 2006](#)).

2.1.6 Problemas asociados a la presencia de cianobacterias

Los problemas que causan las cianobacterias repercuten en las características estéticas del agua, en la salud de seres humanos o animales, y provocan daños en equipos y tuberías de los procesos instalados en los trenes de tratamiento de las plantas potabilizadoras ([Svrcek y Smith, 2004](#)).

Entre los principales daños a la salud ocasionados por cianobacterias, se encuentran las intoxicaciones gastrointestinales y la dermatitis. Las Tablas 2.6 y 2.7 muestran reportes de diferentes países sobre las afectaciones causadas por las cianobacterias en varios periodos.

En la Tabla 2.6 se resume un estudio epidemiológico presentado por [Stewart et al. \(2004\)](#), donde describen 45 casos de intoxicación por cianobacterias en aguas recreativas. El estudio señala que 75% de las intoxicaciones afectaron a nadadores, el 17.7% fueron por ingesta de agua, 4.4% por pesca y 2.2% por contacto con la película (capa formada en la superficie del agua) producida por cianobacterias. En función de las estaciones del año, las intoxicaciones ocurrieron en un 57.7% durante el verano, el 17.7% en el otoño, el 18.8% en la primavera y no reporta la estación en el 15.5%.

Se observa que en los meses de verano ocurre el mayor número de reportes de intoxicaciones, es decir, cuando existe una gran densidad de cianobacterias. Durante estos meses se tiene la presencia de los factores (alta intensidad de la luz, baja precipitación, poco viento, estancamiento de agua, etc.) que favorecen el desarrollo de estos microorganismos.

La Tabla 2.7 muestra el número de personas intoxicadas por cianobacterias en cuatro países diferentes: en Australia (1995) el número elevado de personas intoxicadas ascendió a 777, en Estados Unidos (1986) se tuvieron 80 intoxicaciones, en Inglaterra (1996) se registran 11 personas y en Brasil (1989) se presentaron 8 casos.

Tabla 2.6 Reportes de intoxicaciones por cianobacterias en aguas recreativas (Stewart et al., 2004).

| Año | País | Estación | Género y/o Especie | Efectos tóxicos | Referencia |
|-----------|----------------|-----------|--------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| 1936 | Estados Unidos | Verano | <i>Oscillatoria</i> | Congestión nasal, conjuntivitis y asma | Heise (1940) |
| 1949-1952 | Estados Unidos | Verano | <i>Anabaena</i> | Dermatitis | Cohen y Reif (1953) |
| 1977 | Azerbaijón | Verano | <i>Lyngbya</i> | Dermatitis | Pashkevich (1979) |
| 1989 | Inglaterra | Primavera | <i>Microcystis aeuroginosa</i> | Gastroenteritis | NRA (1990) |
| 1992 | Australia | Primavera | <i>Anabaena</i> | Gastroenteritis | Williamson y Corbett (1993) |
| 1996 | Inglaterra | Verano | <i>Planktothrix agardhii</i> | Dermatitis y vómito | Codd et al. (1999) |
| 2002 | Estados Unidos | Verano | <i>Anabaena flos-aquae</i> | Encefalitis | Behm (2003) |

NRA: National Rivers Authority

Tabla 2.7 Reportes de intoxicaciones por cianobacterias en aguas de contacto directo y recreativas (Codd, 2000).

| Año | País | Número de personas intoxicadas | Género | Efectos tóxicos | Referencia |
|------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1986 | Estados Unidos | 80 personas | <i>Lyngbya majuscula</i> | Gastroenteritis | Osborne et al. (2001) |
| 1989 | Brasil | 8 personas | <i>Microcystis</i> | Gastroenteritis, dolor de garganta, ampollas en la boca, dolor abdominal, fiebre y vómito | Turner et al. (1990) |
| 1995 | Australia | 777 personas | <i>Anabaena, Aphanizomenon, Microcystis, y Nodularina</i> | Gastroenteritis, ampollas en la boca, fiebre, vómito e irritación en ojos y orejas | Pilotto et al. (1997) |
| 1996 | Inglaterra | 11 personas | <i>Oscillatoria</i> | Dermatitis y vómito | Codd et al. (1997) |

Los problemas que causan los florecimientos de cianobacterias en el tren de tratamiento de las plantas potabilizadoras, se relacionan directamente con el tipo de la cianobacteria que lo ocasiona y con la concentración de la misma (Svrcek y Smith, 2004). Los problemas más frecuentes son:

- Alta demanda de coagulante (*Anabaena*).
- Disfunción en la sedimentación (*Oscillatoria*).
- Taponamiento de filtros, ablandamiento de agua (*Aphanizomenon* y *Anabaena*).
- Incremento de concentración de materia orgánica disuelta y la demanda de cloro (Todos los tipos de cianobacterias).
- Incidentes de olor y sabor (*Anabaena*).

2.1.7 Reportes de florecimientos de cianobacterias en cuerpos de agua dulce

Las intoxicaciones no solamente se presentan en un país o en un continente, sino que es un problema mundial. Con base en lo reportado en la literatura (Codd, 2000; Codd, 2005b; Metcalf y Codd, 2004; Stewart et al., 2004; Svrcek et al., 2004) se elaboró el mapa de la Figura 2.1, que ilustra la localización de los reportes de cuerpos de aguas contaminados por diferentes géneros de cianobacterias en el mundo (Tabla 2.8).

Tabla 2.8 Florecimientos reportados de cianobacterias en el mundo, en función del género.

| Género | África | América | Asia | Europa | Oceanía | Total |
|---------------------------------|--------|---------|------|--------|---------|-------|
| <i>Anabaena</i> | 1 | 3 | 1 | 9 | 1 | 15 |
| <i>Aphanizomenon</i> | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 4 |
| <i>Cylindrospermopsis</i> | 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 4 |
| <i>Microcystis</i> | 2 | 4 | 5 | 12 | 2 | 25 |
| <i>Nostoc</i> | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 3 |
| <i>Oscillatoria</i> | 0 | 1 | 0 | 3 | 0 | 4 |
| <i>Planktothrix</i> | 0 | 0 | 1 | 5 | 0 | 6 |
| Cianobacterias (sin clasificar) | 3 | 36 | 9 | 4 | 1 | 53 |
| TOTAL | 6 | 46 | 18 | 39 | 5 | 114 |

En América, el país con mayor número de florecimientos de cianobacterias (Svrcek et al., 2004) corresponde a Estados Unidos (27 estados), seguido por Canadá (5 provincias). Como ya se mencionó, en México se identificó un episodio de cianobacterias, aunque el artículo no especifica qué cianobacteria fue la reportada, ni el lugar exacto de la detección (Metcalf y Codd, 2004). En Europa el mayor número de reportes corresponden a Finlandia (6 géneros de cianobacterias), Alemania y Reino Unido (4 géneros cada uno). En función del número de detecciones le siguen Asia, África y Oceanía.

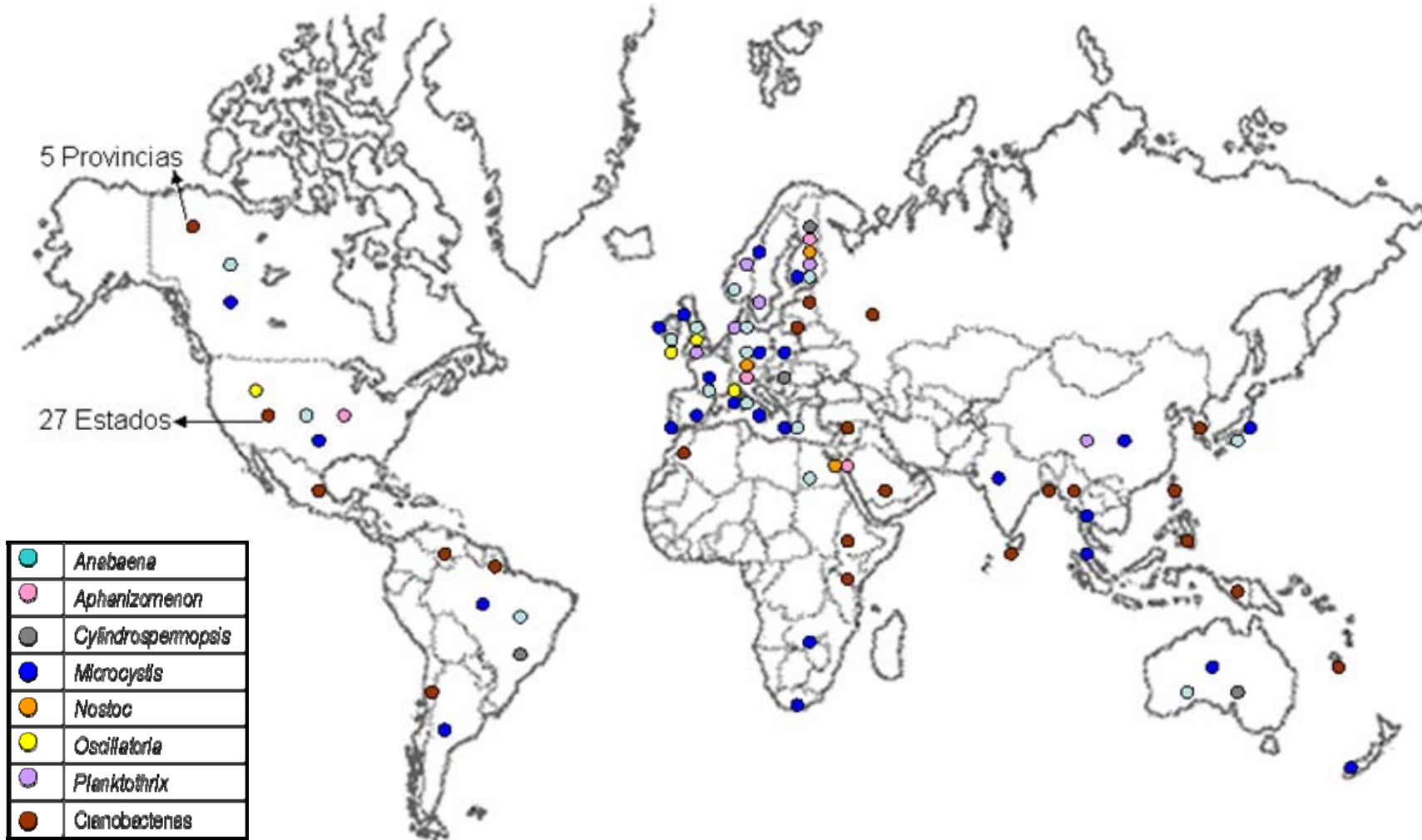


Fig. 2.1 Países donde se han registrado florecimientos de cianobacterias.

En cuanto a los dos géneros de cianobacterias más reportados son *Microcystis* y *Anabaena*; aunque cabe mencionar que en 53 casos no se señala el género de cianobacteria detectada.

Existen varias explicaciones para que estas dos cianobacterias sean las más reportadas, algunas de ellas obedecen a que: a) los primeros reportes de florecimientos de cianobacterias corresponden precisamente a *Microcystis* y *Anabaena*; b) a través de los años, se tiene un monitoreo constante de estos géneros; c) la variación de las poblaciones de cianobacterias dependen de varios factores, entre ellos, condiciones climatológicas y del cuerpo de agua; y d) se cree que existen épocas del año donde un género de cianobacterias abunda más que otro, por ejemplo, *Anabaena* puede tener mayor presencia en el verano y *Microcystis* en la primavera (Sverck y Smith, 2004).

2.1.8 Procesos de remoción de cianobacterias

Para remover cianobacterias se aplican dos tipos de procesos: físicos y químicos. Los procesos físicos se integran por: coagulación-floculación, sedimentación, filtración, flotación con aire disuelto y los procesos de membranas (microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa). Los procesos químicos aplicados para remover cianobacterias son la oxidación simple: cloro, permanganato de potasio, ozono, etc., y la oxidación avanzada: ozono + peróxido de hidrógeno, ozono + radiación ultravioleta, etc.

Procesos físicos

a) Coagulación. Se define como la adición de compuestos químicos al agua, generalmente sales de hierro o de aluminio, para alterar el estado físico de los sólidos disueltos, coloidales o suspendidos, a fin de facilitar su remoción por precipitación, por filtración (NOM-127-SSA1-1994) o por flotación. Chorus y Bartram (1999), mencionan que Leuschner (1984), obtuvo una mejoría en la remoción de *Planktothrix agardhii* al adicionar como coagulante un polímero catiónico. Leuschner concluye que, la eficiencia para remover cianobacterias depende de la optimización de la dosis del coagulante y del pH. De manera adicional, Chorus y Bartram (1999), mencionan que Mouchet y Bonnelye (1998), demostraron que la dosis de coagulante necesaria para remover cianobacterias fue proporcional a la suma de la alcalinidad del agua y al logaritmo del número de células. Enfatizaron que la medición de la disminución de la turbiedad en una prueba de jarras, no es suficiente para optimizar el tratamiento para remover cianobacterias y para optimizar la dosis, recomendaron medir también la movilidad

electroforética de la célula (potencial zeta). Lo anterior debido, particularmente, a que una insuficiente dosis de coagulante, provocaría que las últimas en removerse del fitoplancton sean las cianobacterias. Además, [Bernhardt y Clasen \(1991\)](#), mencionaron que la coagulación de células de cianobacterias esféricas es menos eficiente, en comparación con las filamentosas o las cianobacterias largas.

[Drikas et al. \(2001\)](#), señalan que a nivel laboratorio fue removido entre 70 y 83% de *Microcystis aeruginosa*, usando sulfato de aluminio como coagulante (6.5 mg/L) y en escala piloto la remoción es de 99.9% para *Microcystis aeuroginosa*.

b) Flotación con aire disuelto (FAD). La flotación con aire disuelto es, en general, más eficiente que el proceso de sedimentación para tratar aguas que tengan un gran contenido de cianobacterias, por ejemplo, con un proceso de sedimentación se removió 76.5% de células de *Microcystis* y con el proceso de aire disuelto se removió el 98%. En una planta en Bélgica se removió entre 40-80% de *Microcystis*, 90-100% de *Anabaena* y solamente un 30% de *Planktothrix* ([Chorus y Bartram, 1999](#)). [Drikas et al. \(2001\)](#), mencionan que se tiene una remoción de 95 a 99% para *Microcystis aeuroginosa*.

c) Filtración. El proceso de filtración es la remoción de partículas suspendidas en el agua, haciéndola fluir a través de un medio filtrante de porosidad adecuada ([NOM-127-SSA1-1994](#)).

De acuerdo con [Chorus y Bartram \(1999\)](#), [Mouchet y Bonnélye \(1998\)](#), se obtienen remociones que oscilaron entre 10 y 70%, dependiendo de la especie de fitoplancton y de los procesos de tratamiento instalados previos a la filtración.

[Chorus y Bartram \(1999\)](#) mencionan que [Lepistö et al. \(1994\)](#), evaluaron el proceso de filtración en una de planta de potabilización para determinar la eficiencia de remoción de células de cianobacterias y encontraron que la filtración rápida sólo remueve el 14% de células. El retrolavado significa un riesgo potencial, ya que puede ocasionar la muerte y lisis de cianobacterias retenidas en los filtros, con esto se liberarían las cianotoxinas en el agua. [Höger \(2003\)](#), señala en un estudio que con filtración rápida la remoción de células cianobacteriales fue de 42%.

En general, la filtración lenta, en comparación con la filtración rápida, remueve mejor las cianobacterias. (Chorus y Bartram, 1999).

d) Procesos de membranas. Han sido señalados como muy eficientes para remover cianobacterias (Baudin et al., 2006; Chorus y Bartram, 1999; Svrcek y Smith, 2004). En un estudio a escala de laboratorio, usando microfiltración y ultrafiltración la eficiencia de remoción fue mayor al 98% para *Microcystis aeruginosa* (Chorus y Bartram, 1999).

Procesos químicos

e) Oxidación. La pre-oxidación puede causar la lisis de la célula bajo ciertas condiciones. Chorus y Bartram (1999), citan a Mouchet y Bonnelye (1998), quienes para estudiar la eficiencia de remoción de algas y cianobacterias, en una planta potabilizadora en Francia, compararon la pre-ozonación respecto a la pre-cloración. Concluyeron que: a) la pre-cloración no fue significativamente más eficiente que la pre-ozonación, en un tren de tratamiento se removió el 96.9% con pre-ozonación comparado con el 94.1% con pre-cloración; y b) el grado de daño a la célula fue mayor por la pre-cloración, debido a la liberación de compuestos tóxicos, compuestos que causan olor-sabor y a la formación de clorofenoles. Por lo tanto, recomendaron la aplicación de la pre-ozonación (Chorus y Bartram, 1999).

Höger (2003), presenta una tabla en donde se muestra el efecto del ozono para la remoción de *Microcystis aeruginosa*, en presencia de materia orgánica (Tabla 2.9).

Tabla 2.9 Efecto del ozono para la remoción de *Microcystis aeruginosa* (Höger 2003).

| <i>M. aeruginosa</i> (Org/mL) | Dosis de ozono (mg/L) | Duración (minutos) | Remoción (%) | Demanda de ozono (mg/L) | Ozono residual (mg/L) |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|
| 1.63 x 10 ⁶ | 3.7 | 5 | 36 | nd | 0 |
| 2.05 x 10 ⁶ | 2.5 | 12 | 100 | 29 | Nd |
| 1 x 10 ⁴ | 0.8 | 10 | 60 | nd | 0.01 |
| 1 x 10 ⁵ | 1.3 | 10 | 65 | nd | 0 |
| 1 x 10 ⁵ | 1.0-1.5 | 9 | 50-100 | nd | 0.25-1.4 |
| 5 x 10 ⁵ | 1.0-1.5 | 9 | 30-75 | nd | 0.4-0.8 |

nd: no determinado

La completa remoción (100%) para una concentración inicial de 2.05 x 10⁶ Org/mL de *Microcystis aeruginosa*, se logró en un tiempo de 12 minutos y con una dosis de 2.5 mg/L de

ozono. Las remociones fluctúan dependiendo de la cantidad de cianobacteria, de la dosis de ozono y del tiempo de contacto.

2.1.9 Estudio de casos (Trenes de tratamiento)

Los trenes de tratamiento para remover diferentes tipos de cianobacterias, aplicados en varias plantas de potabilización instaladas en el mundo, se presentan en las Tablas 2.10 y 2.11. A continuación se resumen cada uno de los procesos aplicados para remover cianobacterias.

Tabla 2.10 Procesos fisicoquímicos aplicados para remoción de cianobacterias
(Baudin et al., 2006).

| Trenes de tratamiento | Remoción | Procesos | Remoción |
|--------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Coagulación/Floculación/Sedimentación | >80% | Filtración lenta | >99% |
| Coagulación/Sedimentación/ Flotación con aire disuelto | >80% | Filtración rápida | >70% |
| Coagulación/Floculación/Sedimentación/ Filtración | >90% | Flotación con aire disuelto | >90% |
| | | Filtración con membranas: Ultrafiltración, Nanofiltración, Ósmosis inversa | >99.9% |
| | | Cloro libre, Cloramina, Dióxido de cloro, Permanganato de potasio, Peróxido de hidrógeno, Ozonación, Radiación con ultravioleta | Lisis |

Se observa en la primera columna de la Tabla 2.10 que los trenes de coagulación/floculación/sedimentación y coagulación/sedimentación/flotación con aire disuelto, alcanzan un valor de remoción >80%, y que el tren de tratamiento constituido por coagulación/floculación/sedimentación/filtración, remueve más del 90% de cianobacterias.

Los procesos físicos en promedio remueven el 90% de cianobacterias, de ellos, el proceso de filtración con membranas es el más eficiente (>99.9%) y el de filtración rápida sólo remueve el 70%. Estos procesos mantienen por lo general intacta a la célula.

Los procesos químicos rompen la célula de la cianobacteria, lo que ocasiona la liberación de cianotoxinas al medio, en este caso al agua potable.

Tabla 2.11 Trenes de tratamiento aplicados en plantas de potabilización para remover cianobacterias (Hoeger et al., 2005).

| País | Proceso | Género | Agua cruda (concentración) | Agua tratada (concentración) | Remoción |
|---------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------|
| Israel | Coagulación/Floculación/Sedimentación/Cloración | <i>Aphanizomenon</i> | <150,000 células/mL | NR | 99.9% |
| Francia | Filtración lenta y Ozonación | <i>Planktothrix</i> / <i>Oscillatoria</i> | <18,000 células/mL | <6000 células/mL | 40-100% |

NR: No Reportado

Israel remueve *Aphanizomenon* en un 99.9%, con un tren de tratamiento convencional coagulación/floculación/sedimentación/cloración (Tabla 2.11), esta remoción se puede deber a que, como mencionan [Berbardt y Clasen](#) (1991), la coagulación de células de cianobacterias es menos eficiente para las que son esféricas, en comparación con las filamentosas o cianobacterias largas (*Aphanizomenon*).

En el caso de Francia, con filtración lenta y ozonación se removieron *Planktothrix* y *Oscillatoria* en un intervalo que va del 40-100%.

La Tabla 2.12 muestra los resultados de un estudio realizado para remover a nivel laboratorio, dos géneros de cianobacterias *Microcystis* y *Oscillatoria* con cuatro tipos de trenes de tratamiento.

Tabla 2.12 Trenes de tratamiento aplicados a nivel laboratorio para remover cianobacterias (Himberg, 1989).

| Proceso | Género | Remoción |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Floculación con sulfato de aluminio-Filtración con arena-cloración | <i>Microcystis</i> y <i>Oscillatoria</i> | 86.5% para <i>Microcystis</i> 69.5% para <i>Oscillatoria</i> |
| Floculación con cloruro férrico-Filtración con arena-cloración | | 84.0% para <i>Microcystis</i> NR para <i>Oscillatoria</i> |
| Adición de carbón activado-Floculación con sulfato de aluminio-Filtración con arena-Cloración | | 73.0% para <i>Microcystis</i> 84.0% para <i>Oscillatoria</i> |
| Floculación con sulfato de aluminio-Filtración con arena-Filtración con carbón activado-Cloración | | 100% para <i>Microcystis</i> 100% para <i>Oscillatoria</i> |
| Ozonación- Floculación con sulfato de aluminio-Filtración con arena-Cloración | | 100% para <i>Microcystis</i> 100% para <i>Oscillatoria</i> |

NR: No Reportado

Se observa que con procesos convencionales la remoción de *Microcystis*, es similar sin importar el tipo de coagulante; mientras que con procesos avanzados el porcentaje oscila entre un 73 y el 100% de remoción. Para la cianobacteria *Oscillatoria*, el grado de remoción con un proceso convencional es de 69.5% y con los avanzados se alcanzan porcentajes entre 84 y

100%. Cabe hacer notar que los dos últimos procesos avanzados indicados en la Tabla 2.12 remueven el 100% de las dos cianobacterias.

La remoción de cianobacterias (*Microcystis* y *Oscillatoria*) fue eficiente en todos los trenes de tratamiento evaluados, inclusive el tren de tratamiento convencional (floculación/filtración/cloración) las remueve en porcentajes mayores a 69.5%. Los trenes de tratamiento más eficientes fueron aquellos que presentaron procesos de adsorción con carbón activado y oxidación con ozono, ya que se remueven las cianobacterias y no se liberan las cianotoxinas al agua. Cabe mencionar que la remoción depende en gran medida del tamaño y forma de la cianobacteria y a medida que se aplican más procesos la eficiencia de remoción aumenta.

Finalmente, [Chorus y Bartram \(1999\)](#), mencionan que [Leuschner \(1984\)](#), realizó un estudio sobre la remoción del fitoplancton por floculación, sedimentación y filtración rápida, en una planta potabilizadora de tipo convencional, con agua de río que presentaba un alto nivel de eutrofización. Se obtuvo al final del tren de tratamiento una densidad baja de células por mL para *Microcystis* y para *Planktothrix agardhii* se encontró que tuvo un promedio de ruptura de 27% de sus filamentos.

Con base en esos resultados, se considera que en las 180 plantas potabilizadoras instaladas en México (de un total de 491 que utilizan agua superficial como fuente de abastecimiento), que presentan trenes convencionales, podrían obtenerse remociones que oscilen en el intervalo de eficiencia de 69.5 a 86.5%. Por otra parte, 13 plantas potabilizadoras emplean el proceso de adsorción. Y no se señala que alguna planta potabilizadora utilice el procesos de ozonación ([CNA, 2007](#)).

[Höger \(2003\)](#), investigó la remoción de cianobacterias en un tren de tratamiento en Australia en el periodo del 10/01/2001 al 22/08/2001 (Tabla 2.13). Las cianobacterias en estudio fueron *Anabaena circinalis* y *Microcystis aeruginosa*; se tuvo la mayor densidad de éstas en el periodo del 05/06/2001 al 01/08/2001.

El porcentaje de remoción fue superior al 90%, la mayor concentración registrada en el agua cruda fue de 3,056,000 Org/mL y en el efluente la presencia de cianobacterias descendió de manera significativa (>3,000 Org/mL).

El tren de tratamiento está constituido por los siguientes procesos: floculación (130 Al₂(SO₄)₃ mg/L), sedimentación, carbón activado en polvo (12 mg/L) y filtración con arena.

Tabla 2.13 Remoción de dos cianobacterias en una planta potabilizadora en Australia (Höger, 2003).

| | Cianobacteria | 01/08/2001 | | | 22/08/02001 | | |
|------------|-------------------------------|------------|-------|------|-------------|----|------|
| | | AC | DF | DFA | AC | DF | DFA |
| Org/mL | <i>Anabaena circinalis</i> | 54,000 | 570 | 165 | 25,500 | nd | 220 |
| | <i>Microcystis aeruginosa</i> | 151,000 | 2,300 | 2 | 55,900 | nd | 80 |
| % remoción | <i>Anabaena circinalis</i> | | 98.9 | 99.7 | | | 99.1 |
| | <i>Microcystis aeruginosa</i> | | 98.5 | 99.9 | | | 99.9 |

AC: Agua cruda, DF: Después de la floculación, DFA: Después de la filtración con arena y nd: No determinado

En la Tabla 2.13 se observa en dos muestras, tomadas en distintas fechas que los porcentajes de remoción para *Anabaena circinalis* y *Microcystis aeruginosa*, rebasan el 99% después de la filtración con arena, independientemente de la cantidad inicial de Org/mL en el agua cruda.

El mayor florecimiento en este estudio se presentó, como en el de la mayoría de los casos, entre los meses de junio a agosto. El tren de tratamiento convencional removió eficientemente *Microcystis aeruginosa* con un porcentaje de 99.9%.

2.2 Generalidades de metabolitos de cianobacterias

2.2.1 Definición y clasificación

Un metabolito es una sustancia que participa en una reacción metabólica, ya sea como reactivo o como producto. Así los metabolitos son intermediarios en las vías metabólicas. Algunos se sintetizan dentro del mismo organismo, mientras que otros, deben ingerirse como alimentos (Parker, 1991).

En general, la literatura reporta dos categorías de metabolitos cianobacteriales: a) los no tóxicos, geosmina y 2-metilisoborneol, confieren olor y sabor terro-mohoso al agua y la hacen desagradable para su consumo, y b) los tóxicos como anatoxina-a, cilindrospermopsina y microcistina, ocasionan que el agua no sea apta para consumo humano.

Los agrupados en la primera categoría no son tóxicos *per se*; pero son potenciales precursores de trihalometanos (Ho, 2004). Los metabolitos de las cianobacterias de tipo tóxico, se denominan cianotoxinas, se pueden clasificar con base en su estructura química como alcaloides, péptidos cíclicos y lipopolisacáridos y según las afectación primaria a los sistemas

fisiológicos, órganos, tejidos o células. En general, existen 13 compuestos químicos reportados, 11 de ellos causan daño a la salud. A continuación se describe la clasificación por daño tóxico de los cinco grupos clasificados por [Hoeger et al., 2005](#): a) neurotoxinas, b) hepatotoxinas, c) citotoxinas, d) irritantes y toxinas gastrointestinales, y e) dermatotoxinas.

a) Neurotoxinas: Las toxinas alcaloides son diversas, tanto en su estructura química como en su grado de toxicidad, constituyen un amplio grupo de compuestos heterocíclicos de nitrógeno, usualmente de peso molecular bajo (<1000 g/mol). Son postsinápticas y agentes bloqueadores neuromusculares.

b) Hepatotoxinas: Incluyen heptapéptidos cíclicos de los cuales se conocen 70 variantes estructurales. Su peso molecular oscila entre 800-1,100 g/mol, son solubles en agua y son persistentes en el medio ambiente. Estos péptidos inhiben las enzimas fosfatasas que causan cambios en la integridad membranal y en el transporte, además, son promotores de tumores y causantes de daños mayores en el hígado. Han sido las más señaladas en la literatura.

c) Citotoxinas: El único metabolito que pertenece a esta clasificación es la cilindrospermopsina; es un alcaloide con peso molecular de 415 g/mol y en forma pura puede afectar al hígado. Sin embargo, extractos crudos de la cianotoxina inyectados o administrados oralmente a ratones, inducen a síntomas patológicos en el riñón, bazo y corazón, inhiben la síntesis de proteínas y causan daño necrótico en los mamíferos (hígado, pulmones, intestinos y riñones).

d) Irritantes y toxinas gastrointestinales: Son lipopolisacáridos que son producidos por bacterias y cianobacterias cuyos lipopolisacáridos son menos tóxicos. Como su nombre lo indica son irritantes gastrointestinales, pueden producir vómito y gastroenteritis.

e) Dermatotoxinas: Son alcaloides de peso molecular entre 400 a 670 g/mol. Pueden causar dermatitis a los nadadores que tengan contacto con los filamentos de las cianobacterias que los poseen como son *Anabaena*, *Lyngbya*, *Planktothrix agardhii*, etc.

2.2.2 Propiedades físicoquímicas de los metabolitos de cianobacterias

Con base en lo señalado en la literatura (Codd, 2000; Codd et al., 2005; Baudin et al., 2006), se elaboró la Tabla 2.14 donde se presentan, los metabolitos representativos de la clasificación antes mencionada, los géneros de cianobacterias que los producen y su clasificación química. Así mismo contiene los géneros que producen olor y sabor (2-metilisoborneol y geosmina).

Utilizando la información de Chorus y Bartram (1999); Karjalainen et al. (2006); Moore (1982), se distinguen en la Tabla 2.15 las características físicoquímicas de los metabolitos de cianobacterias, el principal grupo funcional, la fórmula química, el peso molecular, la relación masa-carga y comentarios generales. La fórmula química de los metabolitos se representa en la Figura 2.2.

Las Tablas 2.14 y 2.15 contienen 13 metabolitos de cianobacterias, de ellos, 2 son compuestos que confieren olor y sabor al agua, geosmina y 2-metilisoborneol; y 11 son cianotoxinas. Estas últimas se clasifican en a) neurotoxinas que constituyen el mayor grupo: anatoxina-a, anatoxina-a(S). homoanatoxina-a y saxitoxinas; b) dermatotoxinas: aplisaxitoxinas, debromoaplisaxitoxinas y linbiatoxina-a; c) hepatotoxinas: nodularina, microcistina y la cilindrospermopsina que es considerada también como citotoxina; e) un irritante y toxina gastrointestinal: lipolisacáridos.

De los 13 metabolitos, los que presentan un mayor número de géneros productores son: anatoxina-a (10 géneros), microcistina (8 géneros), geosmina (5 géneros) y 2-metilisoborneol (4 géneros) posiblemente por esta razón, podrían ser los metabolitos más abundantes en un cuerpo de agua donde exista un crecimiento de cianobacterias.

En la Tabla 2.15 también se puede observar que a los grupos de las hepatotoxinas y las dermatotoxinas les corresponden los pesos moleculares mayores. Esta característica les confiere a las moléculas una gran estabilidad, comparada con los demás metabolitos de cianobacterias.

Los grupos de las neurotoxinas y compuestos que confieren olor y sabor, son los que tienen un menor peso molecular, esto los hace volátiles, es decir tienen un bajo punto de ebullición.

Tabla 2.14 Géneros de cianobacterias y sus metabolitos.

| Géneros | Neurotoxinas | | | | Hepatotoxinas | | Hepatotoxina y Citotoxina | Irritantes y toxinas gastrointestinales | Dermatotoxinas | | | Olor y Sabor | |
|---------------------------------|--------------|----------|-----------|-----|---------------|-----|---------------------------|-----------------------------------------|----------------|----------|----|--------------|-----|
| | ANA-a | ANA-a(S) | HOMOANA-a | SAX | NOD | MYC | CYL | LPS | APSAX | DBrAPSAX | LA | 2-MIB | GEO |
| <i>Anabaena</i> | ✓ | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | ✓ | ✓ |
| <i>Anabaena nos-aquae</i> | ✓ | ✓ | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Anabaena spiroides</i> | ✓ | × | × | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Aphanizomenon</i> | ✓ | × | × | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | ✓ |
| <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> | ✓ | × | × | ✓ | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Cylindrospermopsis</i> | ✓ | × | × | ✓ | × | × | ✓ | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Lynqbya</i> | × | × | × | ✓ | × | × | × | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | × | × |
| <i>Microcystis</i> | × | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Microcystis aeruginosa</i> | ✓ | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Nodularina</i> | × | × | × | × | ✓ | × | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Nostoc</i> | × | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Oscillatoria</i> | ✓ | × | ✓ | × | × | ✓ | × | ✓ | × | ✓ | × | ✓ | × |
| <i>Phormidium</i> | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | ✓ | ✓ |
| <i>Planktothrix agardhii</i> | ✓ | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | ✓ | ✓ |
| <i>Pseudoanabaena</i> | × | × | × | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | ✓ |
| <i>Schizothrix</i> | × | × | × | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Umezakia</i> | × | × | × | × | × | × | ✓ | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Woronichini aegelian</i> | × | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |

ANA-a: Anatoxina-a, ANA-a(S): Anatoxina-a(S), HOMOANA-a: Homoanatoxina-a, SAX: Saxitoxinas, NOD: Nodularina, MYC: Microcistina, CYL: Cylindrospermopsina, LPS: Lipopolisacáridos, APSAX: Aphisaxitoxinas, DBrAPSAX: Debromoaphisaxitoxinas, LA: Linbiatoxina-a, 2-MIB: 2-Metilisoborneol, GEO: Geosmina

Tabla 2.15 Características fisicoquímicas de los metabolitos de cianobacterias.

| Nombre del metabolito | Principal grupo funcional | Fórmula Química | Peso molecular (g/mol) | Relación masa-carga | Comentarios |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I. Anatoxina-a | Alcaloide constituido por una amina secundaria | C ₁₀ H ₁₅ NO | 165 | 166.12 (100%), 167.13 (11%) | Inestable en presencia de luz, vida media de 1-2 horas. Estable a pH neutro y ácido. |
| II. Anatoxina-a(S) | Alcaloide constituido por un ciclo de N-hidroxiguanina con un ester fosfato | C ₇ H ₁₇ N ₄ O ₄ P | 252 | No Reportado | Más resistente que la anatoxina-a. |
| III. Homoanatoxina-a | Alcaloide constituido por una amina secundaria | C ₁₁ H ₁₇ NO | 179 | No Reportado | No Reportado |
| IV. Saxitoxinas | 19 tipos diferentes de alcaloides | C ₁₀ H ₁₇ N ₇ O ₄ | 299.3 | 300(100%), 204(70%) | pKa=11.3 Estable a pH ácido y neutro, vida media de 1-10 semanas. |
| V. Nodularina | Pentapéptido cíclico | C ₄₁ H ₆₀ N ₈ O ₁₀ | 824.97 | No Reportado | Estable a la acción de la luz, al pH y altas temperaturas. |
| VI. Microcistina | 60 tipos de heptapéptidos cíclicos (el aminoácido es lo que cambia) | Microcistina LR C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂ | 995.17 | 994.5 (100%), 995.55 (57.1%), 996.55 (4.5%), 997.56 (3.9%) | Extremadamente estables y resistentes a la hidrólisis química. Vida media de meses a años. Resistentes a altas temperaturas (40°C) y a pH elevado o bajo. |
| VII. Cilindrospermopsina | Alcaloide | C ₁₅ H ₂₁ N ₅ O ₇ S ⁺ | 415.12 | 415.12 (100%), 416.12 (17.5%), 417.11 (4.5%) | Relativamente estable en la oscuridad, se puede descomponer a altas temperaturas (50°C). Estable con alta intensidad de luz solar. |
| VIII. Lipopolisacáridos | Polímeros | C _x (H ₂ O) _{x-1} , CH ₂ O _n | No Reportado | No Reportado | Son constituyentes de la pared celular |
| IX. Aplisaxitoxinas | Alcaloide | C ₃₂ H ₄₈ O ₁₀ | 592 | No Reportado | No Reportado |
| X. Debromoaplisaxitoxinas | Alcaloide | C ₃₂ H ₄₇ O ₁₀ Br | 671 | No Reportado | No Reportado |
| XI. Linbiatoxina-a | Alcaloide | C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₂ | 432 | No Reportado | No Reportado |
| XII. 2-Metilisoborneol | Bicíclico terpenoide | C ₁₁ H ₂₀ O | 168.28 | 168.15 (100%), 169.15 (11.9%) | Olor característico terro-mohoso Umbral de olor 6.3 ng/L. Umbral de sabor 2.5 ng/L |
| XIII. Geosmina | Hidrocarburo cíclico | C ₁₀ H ₈ O ₃ | 186.13 | 186.13 (100%), 187.13 (11.1%) | Olor característico terroso y a remolacha Umbral de olor 1.3 ng/L. Umbral de sabor 7.5 ng/L |

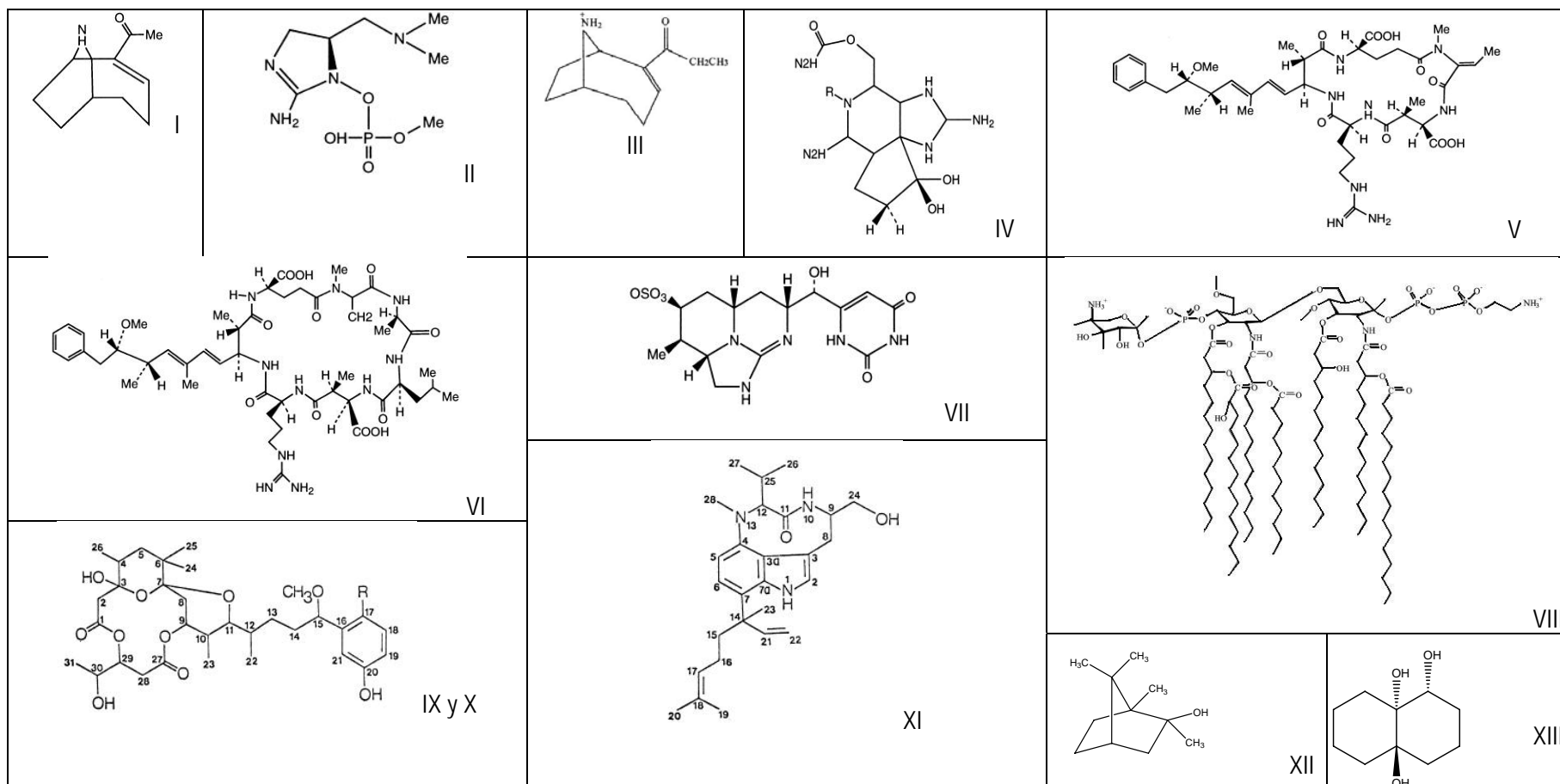


Fig. 2.2 Estructura química de los principales metabolitos de cianobacterias.

Anatoxina-a (I), anatoxina-a(S) (II), homoanatoxina-a (III), saxitoxinas (R=H) (IV), nodularina (V), microcistina (VI), cilindrospermopsina (VII), lipopolisacáridos (VIII), apsisaxitoxina (R=H) (IX), debromoapsisaxitoxina (R=Br) (X), linbiatoxina-a (XI), 2-metilisborneol (XII) y geosmina (XIII).

2.2.3 Técnicas para determinar metabolitos de cianobacterias

Las técnicas o métodos para determinar cianotoxinas se pueden clasificar de acuerdo con [Chorus y Bartram \(1999\)](#), en: a) cromatográficas, b) biológicas, c) bioquímicas, y d) inmunológicas. A continuación se describe cada una:

a) Métodos cromatográficos: Se seleccionan en función de las propiedades fisicoquímicas de las cianotoxinas, como el peso molecular, si tienen cromóforos y por la presencia de grupos funcionales específicos. Un ejemplo es la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC), donde por la afinidad a una matriz se pueden separar cianotoxinas no volátiles.

b) Métodos biológicos: Su principio es la bioactividad de las toxinas como hepatotoxinas, neurotoxinas, citotoxinas, actividad enzimática e interacciones inmunológicas. Un ejemplo son los bioensayos bacteriales, los cuales han sido investigados para una detección simple. El de mayor interés es el ensayo de bioluminiscencia (Microtox), que indica la toxicidad medida por la reducción de la luz emitida; otro bioensayo es la inhibición del pigmento que forma *Serratia marcescens*.

c) Métodos bioquímicos: Emplean una actividad bioquímica específica del metabolito; algunos ejemplos son: la inhibición de la enzima fosfatasa (PPhase) y la inhibición de la enzima acetilcolinesterasa (AChE).

d) Métodos inmunológicos: Son rápidos para analizar las muestras, tienen una gran sensibilidad, especificidad y son de fácil manejo. El ejemplo más común es el de la enzima ligada a un ensayo inmunosorbente (ELISA); este método se basa en el ataque de anticuerpos a las cianotoxinas, como es el caso de la microcistina.

Con base en la literatura ([Brenton y Bruch, 2001](#); [Chorus y Bartram, 1999](#); [Sinclair y Westrick, 2001](#); [Sverck y Smith, 2004](#)), se elaboró la Tabla 2.16 que presenta algunas características de los métodos usados para la detección de metabolitos de cianobacterias.

Tabla 2.16 Métodos para detección de metabolitos de cianobacterias.

| Método | Metabolitos | Tiempo de análisis | Costo | Límite de detección |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------|--------------------------------------------------------------|
| CROMATOGRÁFICOS | | | | |
| HPLC-detector de UV | Anatoxina-a, Cilindropermopsina y Microcistina | Minutos | Alto | 0.02 µg/L |
| HPLC- PDA | Anatoxina-a, Anatoxina-a(S), Homoanatoxina-a, Cilindropermopsina y Microcistina | Minutos | Alto | 0.02 µg/L |
| HPLC-detector de MS | Anatoxina-a, Anatoxina-a(S), Homoanatoxina-a, Cilindropermopsina, Microcistina y Saxitoxinas | Minutos | Alto | 0.02 µg/L |
| HPLC-detector de fluorescencia | Anatoxina-a y Saxitoxinas | Minutos | Alto | 34 µg/L |
| CG detector MS | Anatoxina-a, Geosmina Homoanatoxina-a y 2-Metilisoborneol | Minutos | Alto | 1 µg/L Anatoxina-a y Homoanatoxina-a 5 ng/L (2-MIB y GEO) |
| Método MMPB | Microcistina | Minutos | Alto | 0.43 ng |
| BIOLÓGICOS | | | | |
| Bioensayos | Todas las cianotoxinas | Semanas | Medio | 1-200 µg |
| BIOQUÍMICOS | | | | |
| Inhibición de la proteína fosfatasa | Microcistina | Días | Medio | 0.3 µg/L |
| Inhibición de la enzima acetilcolinesterasa | Microcistina y Saxitoxinas | Días | Medio | No Reportado |
| INMUNOLÓGICOS | | | | |
| ELISA | Microcistina y Saxitoxinas | Minutos | Bajo | 0.05 µg/L |

HPLC: Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución, UV: Ultravioleta, PDA: Detector de Arreglo de Fotodiodos, MS: Espectrometría de Masas, CG: Cromatografía de Gases, MMPB: Detección del ácido 2-metil-3-metoxi-4fenilbutírico, ELISA: Enzima ligada a un ensayo inmunosorbente

Como se puede observar, los métodos cromatográficos son numerosos, los más rápidos y con ellos se cuantifican más metabolitos y tienen una mayor sensibilidad (entre 0.02 µg y 34 µg), por sus ventajas son a los que más se recurre para cuantificar cianotoxinas, aunque si se comparan con biológicos y bioquímicos, son los más costosos. Los inmunológicos también son ampliamente utilizados, en especial, para la microcistina por su bajo costo y su análisis rápido.

2.2.4 Normatividad y criterios de calidad de agua para metabolitos de cianobacterias

La Tabla 2.17 presenta la legislación internacional, elaborada con base en diversas fuentes de información (Hoeger et al., 2005; Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2006; Water Quality Standards, 2004 y Drinking Water Standards for New Zealand, 2005).

En la tabla se observa que para el agua potable, cuatro de los continentes América, Asia, Europa y Oceanía, tienen dentro de su legislación estándares para metabolitos de cianobacterias y dos organizaciones mundiales establecen criterios para la calidad del agua potable.

Tabla 2.17 Estándares y criterios de calidad de agua potable para metabolitos de cianobacterias.

| País | Metabolito | Concentración |
|-----------------------------------|---------------------|---------------|
| Directiva Europea de Agua Potable | Anatoxina-a | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Anatoxina-a | 6.0 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Anatoxina-a(S) | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Anatoxina-a(S) | 1.0 µg/L |
| Brasil | Cilindrospermopsina | 1.5 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Cilindrospermopsina | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Cilindrospermopsina | 3.0 µg/L |
| Japón | Geosmina | 10 ng/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Homoanatoxina-a | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Homoanatoxina-a | 2.0 µg/L |
| Japón | 2-Metilisoborneol | 10 ng/L |
| Australia | Microcistina | 1.3 µg/L |
| Brasil | Microcistina | 1.0 µg/L |
| Canadá | Microcistina | 1.5 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Microcistina | 0.1 µg/L |
| Organización Mundial de la Salud | Microcistina | 1.0 µg/L |
| Francia | Microcistina | 1.0 µg/L |
| Nueva Zelanda | Microcistina | 1.0 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Nodularina | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Nodularina | 1.0 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Saxitoxinas | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Saxitoxinas | 3.0 µg/L |

Los criterios y estándares internacionales indican una concentración máxima para nueve metabolitos de cianobacterias (siete cianotoxinas y dos compuestos que imparten olor y sabor terro-mohoso al agua). El Ministerio de Salud de Nueva Zelanda dentro de los estándares del agua potable, presenta valores límite para siete cianotoxinas ([Drinking water Standards for New Zealand 2005](#)).

Las dos cianotoxinas más reguladas son, en orden decreciente, la microcistina en 5 países y por dos organizaciones y la cilindrospermopsina, en 2 países y una organización. La microcistina es la cianotoxina regulada en un mayor número de países, debido probablemente a que es la más detectada o señalada en la literatura; dependiendo del país, sus valores límites de concentración oscilan entre 0.1 µg/L y 1.5 µg/L.

La Guía de Calidad del Agua en Canadá establece para la microcistina la concentración máxima de 1.5 µg/L ([Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2006](#)) y Brasil el otro país de América indicado en la Tabla 2.17, marca en su legislación para agua potable, una concentración máxima para microcistina de 1.0 µg/L y para cilindrospermopsina de 1.5 µg/L.

Japón es el único país que establece concentraciones máximas equivalentes a 10 ng/L, para los dos metabolitos de cianobacterias (2-MIB y GEO), que no se consideran cianotoxinas sino compuestos que generan olor y sabor.

Para la Directiva Europea de Agua Potable, el valor que originalmente se aplicó a los pesticidas, hoy en día norma otras toxinas con características conocidas. En la Tabla 2.17 se señala como objetivo de calidad para la concentración de metabolitos 0.1 µg/L ([Hoeger et al., 2005](#)).

En la República Mexicana, la calidad del agua para consumo humano es regulada por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 de la Secretaría de Salud (Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización), para un control sanitario del agua y con la finalidad de hacerla apta para uso y consumo humano se somete a tratamientos de potabilización. Sin embargo, la norma no establece límites, ni para las concentraciones de los metabolitos ni para las cianobacterias.

2.2.5 Problemas asociados a la presencia de cianotoxinas

La presencia de cianotoxinas ocasiona problemas asociados con daños a la salud, que se correlacionan directamente con concentraciones de cianobacterias y rebasan los criterios establecidos internacionalmente.

La Tabla 2.18 contiene datos sobre intoxicaciones ocurridas en seis países en diferentes años. Las rutas de intoxicación fueron el agua potable, y para Estados Unidos (1974) y Brasil (1996), la hemodiálisis.

En comparación con la Tabla 2.7 (Reportes de intoxicaciones por cianobacterias en agua de contacto directo y recreativa), los daños a la salud son solamente dérmicos (por contacto de la cianobacteria) o gastrointestinales (por ingesta), en cambio en la Tabla 2.18 se observa que las

intoxicaciones por cianotoxinas, en ocasiones causaron daños crónicos en un órgano del cuerpo.

En la Tabla 2.18 se observa también que la microcistina es el metabolito que más intoxicaciones produce; sobresale el alto número de personas muertas en China y aunque en una escala menor, en Brasil.

Tabla 2.18 Reportes de intoxicaciones por cianotoxinas en agua potable y hemodiálisis (Codd, 2000; Höger, 2003).

| Año | País | Número de personas intoxicadas | Cianotoxina | Efectos tóxicos |
|-----------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1974 | Estados Unidos | 23 personas | Anatoxina-a, Saxitoxinas y Microcistina | Fiebre, migraña y vómito |
| 1975 | Estados Unidos | 5,000 personas | NR | Gastroenteritis |
| 1979 | Australia | 149 personas | Cilindrospermopsina | Gastroenteritis, daño en riñón, hígado e intestino |
| 1981 | Australia | 25,000 personas | Microcistina | Daño en hígado |
| 1972-1990 | China | Muerte de 100,000 personas | Microcistina | Cáncer primario en el hígado |
| 1988 | Brasil | 2,000 personas, Muerte de 88 | Microcistina | Gastroenteritis |
| 1989 | Inglaterra | NR | Microcistina | Neumonía y diarrea |
| 1994 | Suecia | 121 personas | Microcistina | Vómitos, diarrea, calambres musculares y náuseas. |
| 1996 | Brasil | 117 personas. Muerte de 50 | Microcistina | Distorsión visual, náuseas, vómito y daño en el hígado |

NR: No Reportado

La cianobacteria *Microcystis* y su cianotoxina (microcistina), se señalan con mayor frecuencia, debido a que junto con la nodularina son las más estables.

2.2.6 Reportes epidemiológicos de cuerpos de agua contaminados con cianotoxinas

Con base en la literatura (Chorus y Bartram, 1999; Sinclair y Westrick, 2001) se elaboró la Figura 2.3, que indica el tipo de cianotoxina identificada y el país al que corresponde.

Se observa que microcistina se detectó 15 veces, la anatoxina-a en 8 casos, la cilindrospermopsina en 6, saxitoxinas y nodularina en 5 ocasiones cada cianotoxina, anatoxina-a(S) 2 veces y homoanatoxina-a en un país.

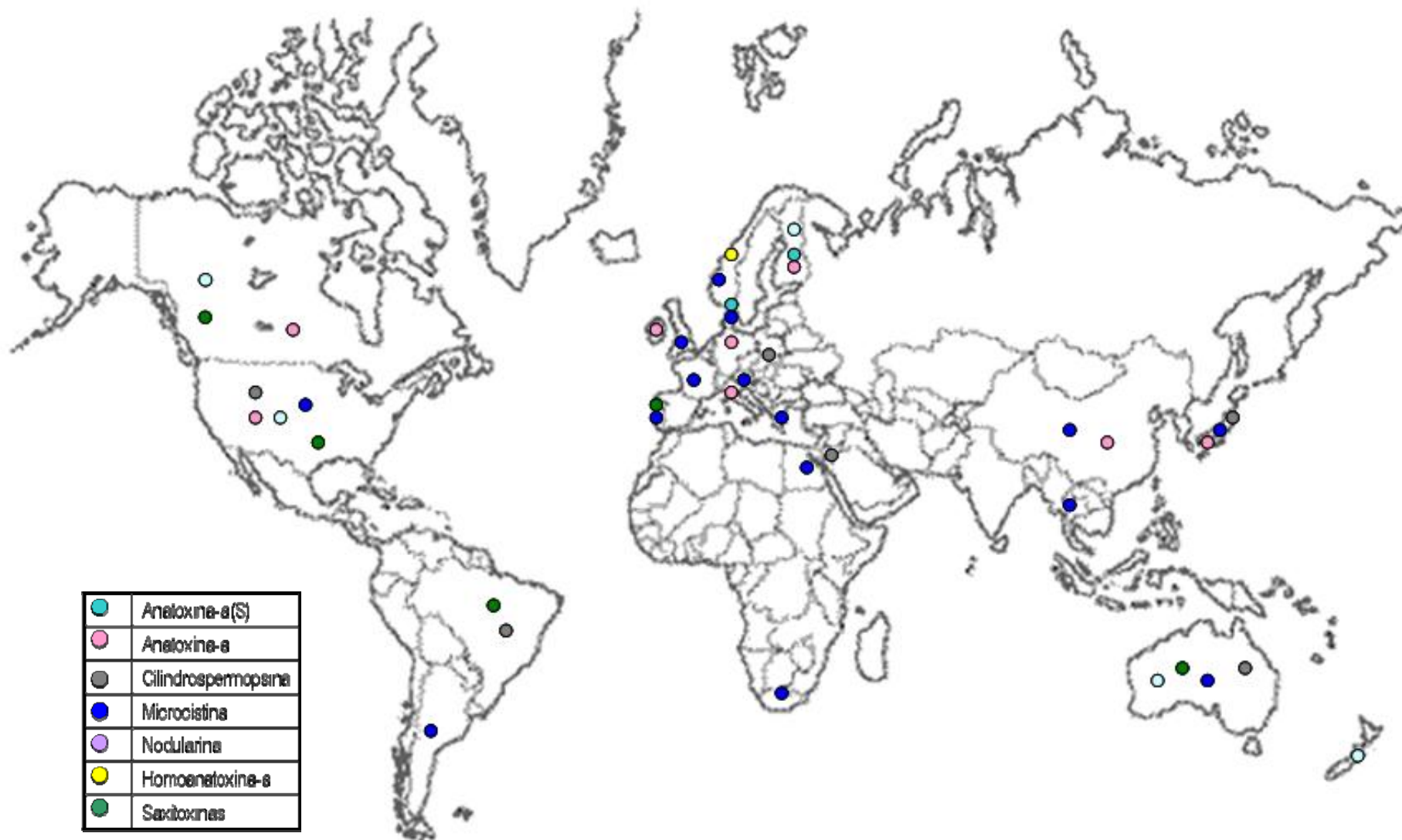


Fig. 2.3 Países donde se han detectado cianotoxinas.

De nueva cuenta los cinco continentes presentan intoxicaciones por metabolitos de cianobacterias; 17 detecciones se localizan en Europa, 11 en América, 7 en Asia, 5 en Oceanía y 2 en África. De acuerdo con los estudios Estados Unidos y Australia son los países donde el número de episodios ha sido mayor.

2.2.7 Procesos de remoción de metabolitos de cianobacterias

Para remover metabolitos de cianobacterias se aplican dos tipos de procesos: físicos y químicos. Los procesos físicos los integran: coagulación-floculación, sedimentación, filtración, adsorción por carbón activado y los procesos de membranas (microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa). Los procesos químicos aplicados para remover metabolitos de cianobacterias son la oxidación simple (cloro, permanganato de potasio, ozono, etc.) y la oxidación avanzada (ozono + peróxido de hidrógeno, ozono + radiación UV, etc.).

A continuación se presenta un análisis de los estudios sobre la remoción de metabolitos de cianobacterias realizados con diferentes grupos de procesos.

Procesos físicos

a) Coagulación. Existen estudios (Chorus y Bartram, 1999; Sverck y Smith, 2004) con diferentes clases de coagulantes y se ha observado que las cianotoxinas no se remueven eficientemente. Para los metabolitos neurotóxicos sometidos a un proceso de coagulación, Chorus y Bartram (1999), mencionan que Falconer et al. (1989), señalan que una dosis de 120 mg/L de sulfato de aluminio combinado con polielectrolitos removi6 cerca del 20% de las neurotoxinas. Para microcistina se mostr6 que el proceso tiene una eficiencia muy baja de remoci6n. Chorus y Bartram (1999), mencionan que Lambert et al. (1996), removieron entre 0 y 39%, en una planta potabilizadora que aplicaba los procesos de coagulaci6n-sedimentaci6n, con una dosis aproximada de 60 mg/L de sulfato de aluminio y para concentraciones iniciales de microcistina entre 2 y 6 $\mu\text{g/L}$.

b) Filtraci6n. En el proceso de filtraci6n r6pida, Chorus y Bartram (1999), mencionan que Lambert et al. (1996), removieron entre 14-60% de microcistina; en una planta potabilizadora con un tren de tratamiento constituido por coagulaci6n (sulfato de aluminio), sedimentaci6n y filtraci6n (filtro dual de arena-antracita), la remoci6n de microcistina obtenida con este tren

fue de 50-60% (Chorus y Bartram, 1999); para el caso de anatoxina-a con ese mismo tren de tratamiento y una concentración de 20 µg/L, se removió 14% de esta cianotoxina al aplicar sulfato de aluminio y el 49% con cloruro férrico.

En un estudio en laboratorio con filtración lenta (arena), Chorus y Bartram (1999), comentan que Keijola et al. (1998), remueven aproximadamente el 80% de microcistina y cerca de 70% de anatoxina-a.

c) Procesos de membranas. Chorus y Bartram (1999), señalan que Hart y Stott (1993), con una concentración inicial de 30 µg/L estudiaron la remoción de microcistina y mediante un proceso de nanofiltración obtuvieron una concentración final de 1 µg/L. Chorus y Bartram (1999), también señalan que Neumann y Wecksser (1998), usaron ósmosis inversa para remover microcistina LR y RR, y sus porcentajes de remoción fueron 96.7% y 99.6%, respectivamente. De igual forma nodularina se removió eficientemente por ósmosis inversa.

d) Adsorción. Keijola et al. (1998), citado por Chorus y Bartram (1999), encontraron que con una dosis de 20 mg/L de carbón activado en polvo, se removió 90% de hepatotoxinas, precedido de un tratamiento combinado con pre-ozonación. Por otra parte, Chorus y Bartram (1999), también mencionan que Croll y Hart 1996, demostraron que al aplicar carbón activado en polvo de madera, en una dosis de 20 mg/L, se removió 85% de microcistina-LR. Bernazeau (1994), con una dosis de 12 mg/L de carbón activado en polvo, removió nodularina en 82%, según señalan Chorus y Bartram (1999).

En un estudio de laboratorio, se removió cerca de 50% de neurotoxinas al agregar en el proceso de coagulación, 5 mg/L de carbón activado en polvo (Chorus y Bartram, 1999).

El orden de la eficiencia de la adsorción, para cuatro tipos de microcistinas, fue RR>YR>LR>LA. Se presentó la misma eficiencia de remoción para la nodularina que para la microcistina LR (Svrcek y Smith, 2004).

Para las saxitoxinas (concentración inicial de 4.7 µg/L), con una dosis de carbón activado en polvo (madera) de 15 mg/L y un tiempo de 30 minutos, se removió un 98%. Resultado similar se obtuvo para la cilindrospermopsina (Svrcek y Smith, 2004). Con carbón activado en polvo Newcombe y Cook (2002), obtienen una remoción de 60% para cilindrospermopsina, con una

dosis de 6 mg/L, [Aldridge et al. \(2003\)](#) citado en [Newcombe y Cook \(2002\)](#), alcanzan una remoción de 50% de cilindrospermopsina con una dosis de 2.7 mg/L, para una concentración inicial aproximada de 2.5 µg/L. Con carbón activado en polvo de madera, con una dosis de 30 mg/L, se removió 60% de cilindrospermopsina [Hoeger et al. \(2002\)](#).

En el caso de geosmina, con 26 mg/L de carbón activado en polvo y un tiempo de 60 minutos, se removió 70% y para 2-metilisborneol, con 16 mg/L de carbón activado en polvo en 60 minutos, se removió 35% ([Newcombe y Cook, 2002](#)).

Por otra parte, [Chorus y Bartram \(1999\)](#), removieron el 90% de microcistina con el proceso de adsorción con carbón activado, con una concentración inicial de 50 µg/L. En el caso de saxitoxinas se puede remover 70% por un periodo de 6 meses ([Svrcek y Smith, 2004](#)).

Procesos químicos

e) Oxidación. En los procesos de oxidación, el cloro puede ser eficiente para remover microcistina y nodularina si se tiene una concentración de cloro residual libre de 0.5 mg/L, después de 30 minutos de tiempo de contacto y un pH mayor a ocho. Para anatoxina-a, la eficiencia dependerá del pH, con una concentración inicial de 5-10 µg/L, aplicando una dosis de cloro de 1.7 mg/L, si el pH es 5, después de 30 minutos de contacto se remueve alrededor de 93%, y con un pH 7 se remueve 88%, después de 22 horas. [Chorus y Bartram \(1999\)](#), refieren que [Rosinato et al. \(1996\)](#), sólo removieron 16% de anatoxina-a con una dosis de 15 mg/L de cloro, un pH 7 y con un tiempo de 30 minutos. Una remoción del 85% de saxitoxinas se obtuvo con 0.5 mg/L de cloro libre en un tiempo de 30 minutos y un pH de 9. La oxidación con cloro es muy rápida y remueve más del 99% de cilindrospermopsina en un intervalo para pH de 6-9, bajo condiciones en donde el cloro libre residual está a una concentración de 0.5mg/L ([Newcombe y Cook, 2002](#)).

Una dosis de cloro <1 mg/L es suficiente para la remoción de cilindrospermopsina, siempre y cuando el contenido de carbón orgánico disuelto sea bajo. En condiciones experimentales, usando muestras con un pH entre 6-9 y una concentración residual de cloro de 0.5 mg/L, es suficiente para degradar más del 99% de cilindrospermopsina. La remoción de la citotoxina sucede en el primer minuto y no se observa diferencia cuando el sistema está cerrado o abierto. ([Senogles et al., 2000](#)).

Otros compuestos de cloración como la cloramina tienen un pequeño efecto en la microcistina y nodularina. El dióxido de cloro no es efectivo para remover cianotoxinas (Newcombe y Nicholson, 2004).

El permanganato de potasio, con una dosis de 1 mg/L, puede remover 95% de microcistina en un tiempo de 30 minutos. En una planta de tratamiento en Estados Unidos se mostró que añadiendo permanganato de potasio como un pre-tratamiento, se redujo 61% de microcistina (Svrcek y Smith, 2004). El peróxido de hidrógeno y la radiación UV removieron 50% de microcistina en 30 minutos (Chorus y Bartram, 1999).

El ozono es el más eficiente para la oxidación de microcistina, nodularina, anatoxina-a, saxitoxinas y cilindrospermopsina, ya que con pequeñas dosis se puede remover hasta un 98% (Svrcek y Smith, 2004). Hoeger et al. (2002), sin especificar el porcentaje remueven microcistina en 5 minutos, con una dosis de 0.2 mg/L a 1.8 mg/L de ozono y anatoxina-a con dosis de 0.5 a 2.5 mg/L de ozono.

Höger (2003), señala que en presencia de materia orgánica se muestra el efecto del ozono para la remoción de microcistina (Tabla 2.19).

En ese estudio se obtuvieron remociones cuyos porcentajes oscilan entre 50 y 99%. La mayor remoción (99%) fue para 500 µg/L de microcistina con una dosis de 0.2 mg/L de ozono, en un tiempo de 4 minutos. Sin embargo, para igual concentración de microcistina (500 µg/L) con 0.5 mg/L de ozono, por 10 minutos, la remoción fue de sólo 50%. Con esta información no puede concluirse que la remoción esté en función del grado de concentración de la microcistina.

Tabla 2.19 Efecto del ozono para la remoción de microcistina (Höger, 2002).

| Microcistina (µg/L) | Dosis de ozono (mg/L) | Duración (minutos) | Remoción (%) | Demanda de ozono (mg/L) | Ozono residual (mg/L) |
|---------------------|-----------------------|--------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|
| 21 | 1.2 | 5 | 73 | nd | 0.13 |
| 9 | 1.0 | 5 | 50 | nd | 0 |
| 500 | 0.2 | 4 | 99 | 0.6 | Nd |
| 500 | 0.5 | 10 | 50 | 1.6 | Nd |
| 15 | 1.0-1.5 | 30 | 50 | nd | Nd |
| 50 | 1.0-1.5 | 30 | 90 | nd | Nd |

nd: no determinado

Con 2 mg/L peróxido de hidrógeno, en tres minutos se remueve el 60% de microcistina-LR y con 0.5 mg/L, en un tiempo de 10 minutos se puede remover el 95% (Hoeger et al., 2002).

Los metabolitos que causan olor y sabor 2-metilisoborneol y geosmina, también pueden ser eliminados por este método. [Ho \(2004\)](#), señala que [Terashima \(1998\)](#), con dosis de 2 a 5 mg/L de ozono, oxidó entre 75-100% de 2-MIB y GEO.

A manera de resumen [Rodríguez et al. \(2007\)](#), comentan que la ozonación sirve para remover microcistina, anatoxina-a y cilindrospermopsina; el cloro remueve la microcistina y la cilindrospermopsina; y con permanganato de potasio se pueden remover microcistina y anatoxina-a.

f) Procesos avanzados: Entre ellos se encuentra la combinación de peróxido de hidrógeno con ozono. A concentraciones de 0.1 mg/L peróxido de hidrógeno, 0.2 mg/L de ozono (en relación de 0.5) y 1 mg/L de microcistina LR, fue completamente eliminado la cianotoxina en 30 minutos. ([Sverck y Smith, 2004](#)). Usando peróxido de hidrógeno con radiación UV se remueve después de 30 minutos el 90% de microcistina LR ([Sverck y Smith, 2004](#)).

En un estudio a nivel laboratorio [Bandala et al. \(2004\)](#), observaron que usando Fenton ($\text{Fe}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2$) y fotofenton ($\text{Fe}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$) a bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno (0.25-0.5 mM), la remoción de microcistina-LR fue lenta, después de un tiempo de reacción superior a 600 minutos. Altas concentraciones de peróxido de hidrógeno (2.5-5 mM) provocaron remoción mayor al 60% en 180 minutos. En el proceso de fotofenton, la remoción de microcistina-LR fue de 84% en los primeros 25 minutos y 100% en un tiempo entre 35 y 40 minutos.

La Tabla 2.20 muestra los datos para la remoción de microcistina compilados por [Chorus y Bartram \(1999\)](#), y para esa cianotoxina y otros cinco metabolitos recabados por [Sverck y Smith \(2004\)](#).

En general, en la literatura se encuentra un mayor número de estudios relativos a la remoción de microcistina, en comparación con otros metabolitos de cianobacterias. Se muestra que con trenes convencionales el intervalo de remoción es muy bajo (entre 0 y 39%).

Tabla 2.20 Procesos de tratamiento para remover metabolitos de cianobacterias (Chorus y Bartram, 1999; Sverck y Smith, 2004).

| Trenes | Porcentaje de remoción |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Coagulación/Floculación | 0-39% para microcistina |
| Coagulación/Floculación/Filtración | <10% para microcistina |
| Coagulación/Sedimentación/Flotación con aire disuelto | <10% para microcistina |
| Procesos | Porcentaje de remoción |
| Filtración rápida | <10% para microcistina |
| Membranas | 95-98% para microcistina |
| Adsorción con carbón activado granular | >80% para microcistina, 50% para cilindrospermopsina, 2-MIB y GEO |
| Adsorción con carbón activado en polvo | >85% para microcistina, anatoxina-a, saxitoxinas |
| Ozonación (después de la clarificación) | >98% para microcistina, anatoxina-a, 2-MIB y GEO |
| Cloro libre (después de la filtración) | >80% para microcistina |
| Permanganato de potasio | >95% para microcistina |

De los tres procesos físicos, el de membranas registra el porcentaje de remoción mayor (95-98%) y con el proceso de adsorción con carbón activado granular se remueven (entre un 50->80%) cuatro metabolitos de cianobacterias. De los tres procesos de oxidación enlistados, la ozonación tiene un mayor porcentaje de remoción (>98%) para 4 metabolitos y el de menor remoción es el de cloro libre (>80%).

2.2.8 Estudios de casos (Trenes de tratamiento)

Höger (2003), con el mismo estudio mostrado en el apartado 2.1.9, hizo un seguimiento a la remoción de microcistina (Tabla 2.21). El tren de tratamiento de esta planta potabilizadora se conforma por los procesos de coagulación-floculación (130 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mg/L), sedimentación, carbón activado en polvo (12 mg/L) y filtración con arena.

Tabla 2.21 Remoción de microcistina en una planta potabilizadora en Australia (Höger, 2003).

| Cianotoxina | | 01/08/2001 | | | 22/08/2001 | | |
|----------------------|--------------|------------|---------|---------|------------|---------|--------|
| | | AC | DF | DFA | AC | DF | DFA |
| Concentración (ng/L) | Microcistina | 820±160 | 470±150 | 310±350 | 740±170 | 640±230 | 570±70 |
| % remoción | Microcistina | nd | 42.5 | 61.9 | nd | 13.1 | 22.6 |

AC: Agua cruda, DF: Después de la floculación, DFA: Después de la filtración con arena, nd: no determinado

En la muestra del 01/08/2001 se tuvo un porcentaje de remoción de 61.9%; el día 22/08/2001 la remoción fue de 22.6%. A pesar de que el tren de tratamiento no remueve eficientemente la microcistina, en el efluente se tiene un valor de concentración por debajo del establecido por las normas internacionales (<1 $\mu\text{g/L}$).

En la Tabla 2.22 se presentan los estudios relativos a la remoción de microcistina, en un país de América y en dos países de Europa. En Canadá con un tren de tratamiento de floculación/sedimentación/filtración/cloración/carbón activado en polvo, se obtuvo una remoción de 59-97%; en Alemania se puede alcanzar la remoción total (93-100%) con el tren de tratamiento pre-ozonación/floculación/sedimentación/filtración y con floculación/sedimentación/filtración, se remueve más del 98%; en Polonia con un tren de tratamiento constituido por cloración/floculación/sedimentación/carbón activado en polvo/filtración rápida con arena/ozonación, se alcanzó una remoción entre 62-78%.

En el Tabla 2.23 se muestran casos donde, a nivel piloto y laboratorio, se realizaron estudios sobre la remoción de cianotoxinas. En el primer tren de tratamiento se comparó el tipo de coagulante y se observó que la mayor remoción para microcistina y anatoxina (a) fue aplicando cloruro férrico. Sin embargo, con este de tren se obtuvo la menor remoción de microcistina (9-32%), en comparación con los otros tipos de trenes.

Para el segundo caso, correspondiente a un tren de tratamiento convencional coagulación/floculación/filtración, se registró una remoción alta de microcistina (87-94%). Los trenes de tratamiento que alcanzan una mayor remoción son los que utilizan carbón activado en polvo (92-99%).

En una planta de Polonia a una concentración de microcistina de 1.84 $\mu\text{g/L}$ en el agua cruda se le aplican diferentes procesos de remoción. Los resultados obtenidos son: con el proceso de pre-oxidación la concentración disminuye a 1.49 $\mu\text{g/L}$ (19%); con la coagulación la concentración baja a 0.4 $\mu\text{g/L}$ (78.3%); después de filtración se registra 0.2 $\mu\text{g/L}$ (89.1%); y finalmente con el proceso de ozonación, la concentración es de 0.1 $\mu\text{g/L}$ (94.6%). En el efluente, la concentración de la cianotoxina fue inferior al límite de detección (Jurczak, 2005).

Höger (2003), analizó la remoción de cilindrospermopsina en una planta en Australia con un tren de tratamiento floculación/sedimentación, carbón activado en polvo, filtración con arena y cloración. Señala que la concentración inicial de cilindrospermopsina en el agua cruda de 1.17 $\mu\text{g/L}$, se redujo en la floculación a 0.63 $\mu\text{g/L}$ (46.2%) y que después de la filtración y cloración la concentración fue de 0.2 $\mu\text{g/L}$ (82.9%). El 20.5% de cilindrospermopsina estaba disuelta en el agua cruda y se determinó que 38.1% de la cianotoxina se liberó de la célula, después de la floculación.

Tabla 2.22 Trenes de tratamiento evaluados para la remoción de microcistina
(Hoeger, 2005).

| País | Tren de tratamiento | Agua cruda (Concentración) | Agua tratada (Concentración) | Remoción | Referencia |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------|------------------------------|
| Canadá | Floculación/sedimentación/filtración/cloración/CAP | 0.15–0.87 µg/L | 0.09–0.18 µg/L | 59–97% | Lambert et al. (1998) |
| Alemania | Floculación/sedimentación/filtración | 7.5– 10 µg/L | 0– 0.1 µg/L | >98% | Chorus et al. (2000) |
| | Pre-ozonación/floculación/sedimentación/filtración | 0.4– 8 µg/L | 0.07– 0.11 µg/L | 93–100% | |
| Polonia | Cloración/ floculación/sedimentación/CAP/filtración rápida con arena/ozonación | 2.1– 2.3 µg/L | 0.5– 0.8 µg/L | 62–78% | Nalecz-Jawecki et al. (2000) |

CAP: Carbón Activado en Polvo

Tabla 2.23 Estudios realizados de trenes de tratamiento para remover cianotoxinas (Svrcek, 2004).

| Tren de tratamiento | Cianotoxina | Escala a nivel | Referencia |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------|
| Coagulación/floculación/filtración con arena/cloración (diferentes coagulantes) | Con cloruro férrico: 11-32% microcistina, 49% anatoxina-a. Con sulfato de aluminio: 9-16% microcistina, 14% anatoxina-a | Laboratorio | Keijola et al. (1998) |
| Coagulación/floculación/filtración | 87-94% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |
| Permanganato/coagulación/floculación/filtración | 31-59% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |
| CAP/coagulación/floculación/filtración | 92-99% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |
| Pre-ozonación/coagulación/floculación/filtración | 73-93% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |
| Pre-ozonación/CAP/coagulación/floculación/filtración | 95-97% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |

CAP: Carbón Activado en Polvo

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Generalidades de cianobacterias

2.1.1 Definición y clasificación

Las cianobacterias fueron designadas durante mucho tiempo como cianofitas (*Cyanophyta*, algas azul-verdes) o cianofíceas (*Cyanophyceae*). Son organismos procarióticos, autótrofos, fotosintéticos y se clasifican como bacterias Gram negativas (Stewart et al., 2004). Es muy probable que las cianobacterias hayan sido los primeros seres que, siendo aerobios, contribuyeron (gracias a la fotosíntesis) a la formación del oxígeno en la tierra, y por tanto, son los responsables del cambio atmosférico (Bergfeld et al., 2006).

La diversidad morfológica de las cianobacterias es amplia. Se conocen formas unicelulares y filamentosas. Se pueden clasificar en cinco grupos morfológicos (Tabla 2.1):

a) unicelulares o cenobios que se dividen por fisión binaria, b) unicelulares o cenobios que se dividen por fisión múltiple (colonial), c) filamentosas sin heterocistos, d) filamentosas con células especiales fijadoras de nitrógeno o heterocistos, y e) filamentosas ramificadas. La Tabla 2.1 ilustra estos grupos, su morfología, tipo de reproducción, orden y los géneros más representativos.

Tabla 2.1 Clasificación de cianobacterias (<http://lakes.chebucto.org/cyano.html>).

| Grupo | Morfología | Reproducción | Orden | Géneros más representativos |
|-------|----------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I | Unicelulares o cenobios | Fisión Binaria | <i>Chroococcales</i> | <i>Cyanothece, Chroococcus, Gloebacter, Gloethece, Gloeocapsa, Merismopedia, Mycrocistis, Synechococcus</i> y <i>Synechocystis</i> |
| II | Unicelulares o cenobios | Fisión Múltiple | <i>Chamaesiphonales</i> | <i>Chamaesiphon, Chroococciopsis, Demorcarpa</i> y <i>Dermocarpella</i> |
| | | | <i>Pleurocapsales</i> | <i>Hyella, Myxosarcina, Pleurocapsa</i> y <i>Xenococcus</i> |
| III | Filamentosas sin heterocistos | Fragmentación tricoma | Orden: <i>Nostocales</i> Familia: <i>Oscillatoriaceae</i> | <i>Arthrospira, Lyngbya, Microcoleus, Oscillatoria, Plectonema, Phormidium, Pseudanabaena</i> y <i>Spirulina</i> |
| IV | Filamentosas que producen heterocistos | Fragmentación tricoma | Familia: <i>Nostocaceae</i> | <i>Anabaena, Aphanizomenon, Cyanodrosperum, Cylindrospermopsis, Nodularia</i> y <i>Nostoc</i> |
| | | | Familia: <i>Rivulariaceae</i> | <i>Calothrix, Dichothrix, Gloeotrichia</i> y <i>Rivularia</i> |
| | | | Familia: <i>Scytonemataceae</i> | <i>Scytonema</i> y <i>Tolypothrix</i> |
| V | Filamentosas ramificadas | Fragmentación tricoma | <i>Stigonematales</i> | <i>Chorogloeopsis, Hapalosiphon, Fischerella, Mastigocoleus, Nostochopsis, Stigonema</i> y <i>Westiella</i> |

2.1.2 Características fisicoquímicas

Las cianobacterias poseen una distribución amplia, ocupan medios húmedos y acuáticos muy variados que incluyen fuentes termales, aguas frías, saladas y dulces. Su tamaño oscila entre 1 µm y varios micrómetros.

Sus células están constituidas por pared celular, protoplasma, centroplasma y cromoplasma (presenta pigmentos fotosintéticos situados en los tilacoides). Su reproducción es asexual y se puede llevar a cabo de tres formas: bipartición, fragmentación y esporulación.

2.1.3 Factores que influyen el desarrollo de cianobacterias

Diferentes factores ambientales favorecen la presencia de las cianobacterias, como temperatura, condiciones de luz-energía, capacidad de fijar nitrógeno atmosférico, pH alto, baja tasa de filtración por el zooplancton y baja precipitación. Con base en lo señalado por [Msagati et al. \(2006\)](#), se elaboró la Tabla 2.2 en donde se mencionan los valores de los factores de desarrollo de cianobacterias en un cuerpo de agua.

Tabla 2.2 Factores de desarrollo de cianobacterias.

| | |
|-----------------------|------------------------------------------|
| Temperatura: 20-25° C | Baja precipitación pluvial |
| pH: 6-9 | Intensidad de luz alta |
| Poco viento | 0.01 mg/L de fósforo |
| Estancamiento de agua | 0.1 mg/L de nitrógeno inorgánico soluble |

En general, las condiciones óptimas para el crecimiento de cianobacterias es en los meses de marzo a junio para *Mycrocistis*, en todo el año para *Anabaena* y en los meses de junio a febrero para *Aphanizomenon* y *Cylindrospermopsis* ([Stewart et al., 2004](#)).

2.1.4 Técnicas para determinar cianobacterias

Las técnicas para detectar cianobacterias son varias y se pueden clasificar en: microbiológicas (siembra de colonias y microscopía) y bioquímicas (técnicas moleculares como PCR “Reacción en cadena de la polimerasa”, del inglés Polymerase Chain Reaction). La Tabla 2.3 presenta de manera comparativa el principio de cada método, el tiempo de análisis, la sensibilidad y el costo de estas técnicas.

Tabla 2.3 Técnicas para detectar cianobacterias.

| Método | Principio de método | Tiempo de | Sensibilidad | Costo | Referencia |
|--------|---------------------|-----------|--------------|-------|------------|
|--------|---------------------|-----------|--------------|-------|------------|

| | | análisis por muestra | | | |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|----------|------------------------------------|
| Microbiológico | Cultivo de cianobacterias | 3-6 semanas | NR | Medio | Hawkes (2000) |
| | Observación en microscopio óptico | 4 horas | 5 000-10 000 células/mL | Bajo | Andersen (1996) |
| | Observación en microscopio invertido | 4 horas | 20– 500 células/mL | Medio | Andersen (1996) |
| | Observación en microscopio epifluorescencia | 15 minutos | 1-10 células/mL | Alto | Andersen (1996) |
| Bioquímico | Reacción en cadena de la polimerasa (PCR) | 3 horas | NR | Alto | Nubel (1997) |
| | Hibridación <i>in situ</i> , fluorescencia con amplificación de la señal de tiramina | 25 minutos | NR | Muy Alto | Not et al., (2002) |

NR: No Reportado

Considerando los criterios del tiempo de análisis (cortos), costos (medios y bajos) y sensibilidad (alta), se puede concluir que los tres mejores métodos son ([Andersen, 1996](#); [Not, et al., 2002](#)):

- 1) Observación en microscopio invertido.
- 2) Observación en microscopio óptico.
- 3) Hibridación *in situ*, fluorescencia con amplificación de la señal de tiramina.

2.1.5 Normatividad y criterios de calidad de agua para cianobacterias

En el ámbito internacional, la Organización Mundial de la Salud es la única institución que propone criterios para regular la concentración de cianobacterias en fuentes de abastecimientos de agua potable ([WHO, 1998](#)).

Este organismo también establece tres niveles de alerta con base en valores límites para la concentración de clorofila-*a*, que es un parámetro indirecto de la presencia de cianobacterias y para la densidad de células cianobacteriales. En caso de que se presenten dichos niveles de alerta, propone llevar a cabo acciones como las descritas en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Guía de la Organización Mundial de la Salud para cianobacterias en fuentes de abastecimiento de agua potable. Resumen (Chorus y Bartram, 1999).

| Nivel de alerta | Densidad de células de cianobacterias o concentración de clorofila- <i>a</i> | Acciones |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vigilancia | 200 células cianobacteriales/mL | Detectar cianobacterias en muestras de agua. Realizar monitoreos continuos semanalmente. No existen condiciones de <i>bloom</i> por la poca densidad detectada. |
| 1 | 2,000 células cianobacteriales/mL o 1 µg/L de clorofila- <i>a</i> | Aplicar un tratamiento, ya que se observan tendencias a un incremento de cianobacterias o a mantener un número moderado. Hacer pruebas de toxinas en las fuentes de agua potable, particularmente si predominan las especies tóxicas. Contabilizar semanalmente la cantidad de cianobacterias y emitir informes al público. Existe un bajo riesgo de irritación en la piel o de enfermedades gastrointestinales, por contacto recreacional primario (nadar, esquí acuático, etc.). |
| 2 | 100,000 células cianobacteriales/mL o 50 µg/L de clorofila- <i>a</i> | Realizar pruebas de toxicidad semanalmente en todos los abastecimientos. Persiste un alto número de cianobacterias tóxicas en todos los recursos acuáticos, localizadas a simple vista, se forman películas y el agua sin tratamiento adecuado no es apta para beber. Efectuar conteos de cianobacterias semanalmente y de forma continua, ya que se incrementa el riesgo de efectos adversos para la salud de las personas que tengan contacto recreativo con las fuentes de abastecimiento. Aumentar la divulgación en los medios para alertar a la población acerca del riesgo que se corre en las fuentes de abastecimiento. |

En el nivel de alerta clasificado como de Vigilancia, sólo se considera el criterio de densidad de células con un valor bajo (200 Org/mL). En este nivel no se tiene riesgo a la salud causado por la presencia de cianobacterias. En los Niveles de alerta 1 y 2 se incrementa la cantidad de células cianobacteriales/mL, se considera también la concentración de clorofila-*a*, el nivel de riesgo se incrementa significativamente, y por lo tanto, las acciones están dirigidas a cuantificar y disminuir dicho riesgo. Algunos ejemplos de esas acciones son:

- 1) Cuantificar toxicidad y cianotoxinas y 2) Tratar el agua cruda.

En México no se tienen criterios que consideren a las cianobacterias o a la clorofila-*a* (parámetro indirecto). En los Criterios Ecológicos para fuentes de abastecimiento de agua potable y para protección de vida acuática (Tabla 2.5), la Comisión Nacional del Agua solamente establece valores límites para características bacteriológicas (1 parámetro), físicas (2 parámetros) y químicas (14 parámetros).

Tabla 2.5 Criterios ecológicos para fuentes de abastecimiento de agua potable
(CNA, 2005).

| Características | Parámetros | Criterio Ecológico | Indicador indirecto de presencia de cianobacterias |
|-----------------|-----------------------------|--------------------|----------------------------------------------------|
| Bacteriológicas | Coliformes fecales | 1.0 NMP/100 mL | ✗ |
| Físicas | Color | 75 U Pt-Co | ✓ |
| | Olor | Ausente | ✓ |
| Químicas | Aluminio | 0.02 mg/L | ✗ |
| | Demanda química de oxígeno | 10 mg/L | ✗ |
| | Grasas y aceites | Ausente | ✗ |
| | Hierro | 0.3 mg/L | ✗ |
| | Manganeso | 0.1 mg/L | ✗ |
| | Nitratos | 5 mg/L | ✓ |
| | Nitritos | 0.05 mg/L | ✓ |
| | Sólidos totales | 1.0 mg/L | ✗ |
| | Sólidos suspendidos totales | 500 mg/L | ✓ |
| | Sólidos disueltos totales | 500 mg/L | ✗ |
| | Sulfatos | 500 mg/L | ✗ |
| | Ortofosfatos | 0.1 mg/L | ✓ |
| | Oxígeno disuelto | 4 mg/L | ✓ |
| | pH | 5-9 | ✓ |

De estos 17 parámetros, ocho son indicadores indirectos de la presencia de cianobacterias en fuentes de abastecimiento, como son: color, olor, nitratos, nitritos, sólidos suspendidos totales, ortofosfatos, oxígeno disuelto y pH.

Cuando es menor el valor del parámetro relativo al color, se tiene una mayor penetración de luz solar, que favorece la captación por las cianobacterias. El olor puede indicar la presencia de metabolitos de las cianobacterias, 2-metilisoborneol y geosmina, causantes de un problema estético en el agua (olor y sabor terro-mohoso).

Las concentraciones de nitritos (0.1 mg/L), nitratos (0.1 mg/L) y fosfatos (0.01 mg/L), se consideran indicadores de crecimiento algal, ya que estos parámetros son nutrientes para las cianobacterias (Msagati et al., 2006).

Los sólidos suspendidos totales son indicadores indirectos de la presencia de cianobacterias, debido a que éstas son microorganismos que poseen un sistema de flotación.

El oxígeno disuelto es un indicador indirecto del estado eutrófico del agua. En un embalse “ideal”, la concentración de oxígeno es de 12 ó 13 mg/L; en estado eutrófico la concentración oscila entre 9 y 4 mg/L ([Volterra y Bovalam, 2002](#)).

El pH en un intervalo de 6-9 favorece el desarrollo de cianobacterias ([Msagati et al., 2006](#)).

2.1.6 Problemas asociados a la presencia de cianobacterias

Los problemas que causan las cianobacterias repercuten en las características estéticas del agua, en la salud de seres humanos o animales, y provocan daños en equipos y tuberías de los procesos instalados en los trenes de tratamiento de las plantas potabilizadoras ([Svrcek y Smith, 2004](#)).

Entre los principales daños a la salud ocasionados por cianobacterias, se encuentran las intoxicaciones gastrointestinales y la dermatitis. Las Tablas 2.6 y 2.7 muestran reportes de diferentes países sobre las afectaciones causadas por las cianobacterias en varios periodos.

En la Tabla 2.6 se resume un estudio epidemiológico presentado por [Stewart et al. \(2004\)](#), donde describen 45 casos de intoxicación por cianobacterias en aguas recreativas. El estudio señala que 75% de las intoxicaciones afectaron a nadadores, el 17.7% fueron por ingesta de agua, 4.4% por pesca y 2.2% por contacto con la película (capa formada en la superficie del agua) producida por cianobacterias. En función de las estaciones del año, las intoxicaciones ocurrieron en un 57.7% durante el verano, el 17.7% en el otoño, el 18.8% en la primavera y no reporta la estación en el 15.5%.

Se observa que en los meses de verano ocurre el mayor número de reportes de intoxicaciones, es decir, cuando existe una gran densidad de cianobacterias. Durante estos meses se tiene la presencia de los factores (alta intensidad de la luz, baja precipitación, poco viento, estancamiento de agua, etc.) que favorecen el desarrollo de estos microorganismos.

La Tabla 2.7 muestra el número de personas intoxicadas por cianobacterias en cuatro países diferentes: en Australia (1995) el número elevado de personas intoxicadas ascendió a 777, en Estados Unidos (1986) se tuvieron 80 intoxicaciones, en Inglaterra (1996) se registran 11 personas y en Brasil (1989) se presentaron 8 casos.

Tabla 2.6 Reportes de intoxicaciones por cianobacterias en aguas recreativas (Stewart et al., 2004).

| Año | País | Estación | Género y/o Especie | Efectos tóxicos | Referencia |
|-----------|----------------|-----------|--------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| 1936 | Estados Unidos | Verano | <i>Oscillatoria</i> | Congestión nasal, conjuntivitis y asma | Heise (1940) |
| 1949-1952 | Estados Unidos | Verano | <i>Anabaena</i> | Dermatitis | Cohen y Reif (1953) |
| 1977 | Azerbaijón | Verano | <i>Lyngbya</i> | Dermatitis | Pashkevich (1979) |
| 1989 | Inglaterra | Primavera | <i>Microcystis aeuroginosa</i> | Gastroenteritis | NRA (1990) |
| 1992 | Australia | Primavera | <i>Anabaena</i> | Gastroenteritis | Williamson y Corbett (1993) |
| 1996 | Inglaterra | Verano | <i>Planktothrix agardhii</i> | Dermatitis y vómito | Codd et al. (1999) |
| 2002 | Estados Unidos | Verano | <i>Anabaena flos-aquae</i> | Encefalitis | Behm (2003) |

NRA: National Rivers Authority

Tabla 2.7 Reportes de intoxicaciones por cianobacterias en aguas de contacto directo y recreativas (Codd, 2000).

| Año | País | Número de personas intoxicadas | Género | Efectos tóxicos | Referencia |
|------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1986 | Estados Unidos | 80 personas | <i>Lyngbya majuscula</i> | Gastroenteritis | Osborne et al. (2001) |
| 1989 | Brasil | 8 personas | <i>Microcystis</i> | Gastroenteritis, dolor de garganta, ampollas en la boca, dolor abdominal, fiebre y vómito | Turner et al. (1990) |
| 1995 | Australia | 777 personas | <i>Anabaena, Aphanizomenon, Microcystis, y Nodularina</i> | Gastroenteritis, ampollas en la boca, fiebre, vómito e irritación en ojos y orejas | Pilotto et al. (1997) |
| 1996 | Inglaterra | 11 personas | <i>Oscillatoria</i> | Dermatitis y vómito | Codd et al. (1997) |

Los problemas que causan los florecimientos de cianobacterias en el tren de tratamiento de las plantas potabilizadoras, se relacionan directamente con el tipo de la cianobacteria que lo ocasiona y con la concentración de la misma (Svrcek y Smith, 2004). Los problemas más frecuentes son:

- Alta demanda de coagulante (*Anabaena*).
- Disfunción en la sedimentación (*Oscillatoria*).
- Taponamiento de filtros, ablandamiento de agua (*Aphanizomenon* y *Anabaena*).
- Incremento de concentración de materia orgánica disuelta y la demanda de cloro (Todos los tipos de cianobacterias).
- Incidentes de olor y sabor (*Anabaena*).

2.1.7 Reportes de florecimientos de cianobacterias en cuerpos de agua dulce

Las intoxicaciones no solamente se presentan en un país o en un continente, sino que es un problema mundial. Con base en lo reportado en la literatura (Codd, 2000; Codd, 2005b; Metcalf y Codd, 2004; Stewart et al., 2004; Svrcek et al., 2004) se elaboró el mapa de la Figura 2.1, que ilustra la localización de los reportes de cuerpos de aguas contaminados por diferentes géneros de cianobacterias en el mundo (Tabla 2.8).

Tabla 2.8 Florecimientos reportados de cianobacterias en el mundo, en función del género.

| Género | África | América | Asia | Europa | Oceanía | Total |
|---------------------------------|--------|---------|------|--------|---------|-------|
| <i>Anabaena</i> | 1 | 3 | 1 | 9 | 1 | 15 |
| <i>Aphanizomenon</i> | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 4 |
| <i>Cylindrospermopsis</i> | 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 4 |
| <i>Microcystis</i> | 2 | 4 | 5 | 12 | 2 | 25 |
| <i>Nostoc</i> | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 3 |
| <i>Oscillatoria</i> | 0 | 1 | 0 | 3 | 0 | 4 |
| <i>Planktothrix</i> | 0 | 0 | 1 | 5 | 0 | 6 |
| Cianobacterias (sin clasificar) | 3 | 36 | 9 | 4 | 1 | 53 |
| TOTAL | 6 | 46 | 18 | 39 | 5 | 114 |

En América, el país con mayor número de florecimientos de cianobacterias (Svrcek et al., 2004) corresponde a Estados Unidos (27 estados), seguido por Canadá (5 provincias). Como ya se mencionó, en México se identificó un episodio de cianobacterias, aunque el artículo no especifica qué cianobacteria fue la reportada, ni el lugar exacto de la detección (Metcalf y Codd, 2004). En Europa el mayor número de reportes corresponden a Finlandia (6 géneros de cianobacterias), Alemania y Reino Unido (4 géneros cada uno). En función del número de detecciones le siguen Asia, África y Oceanía.

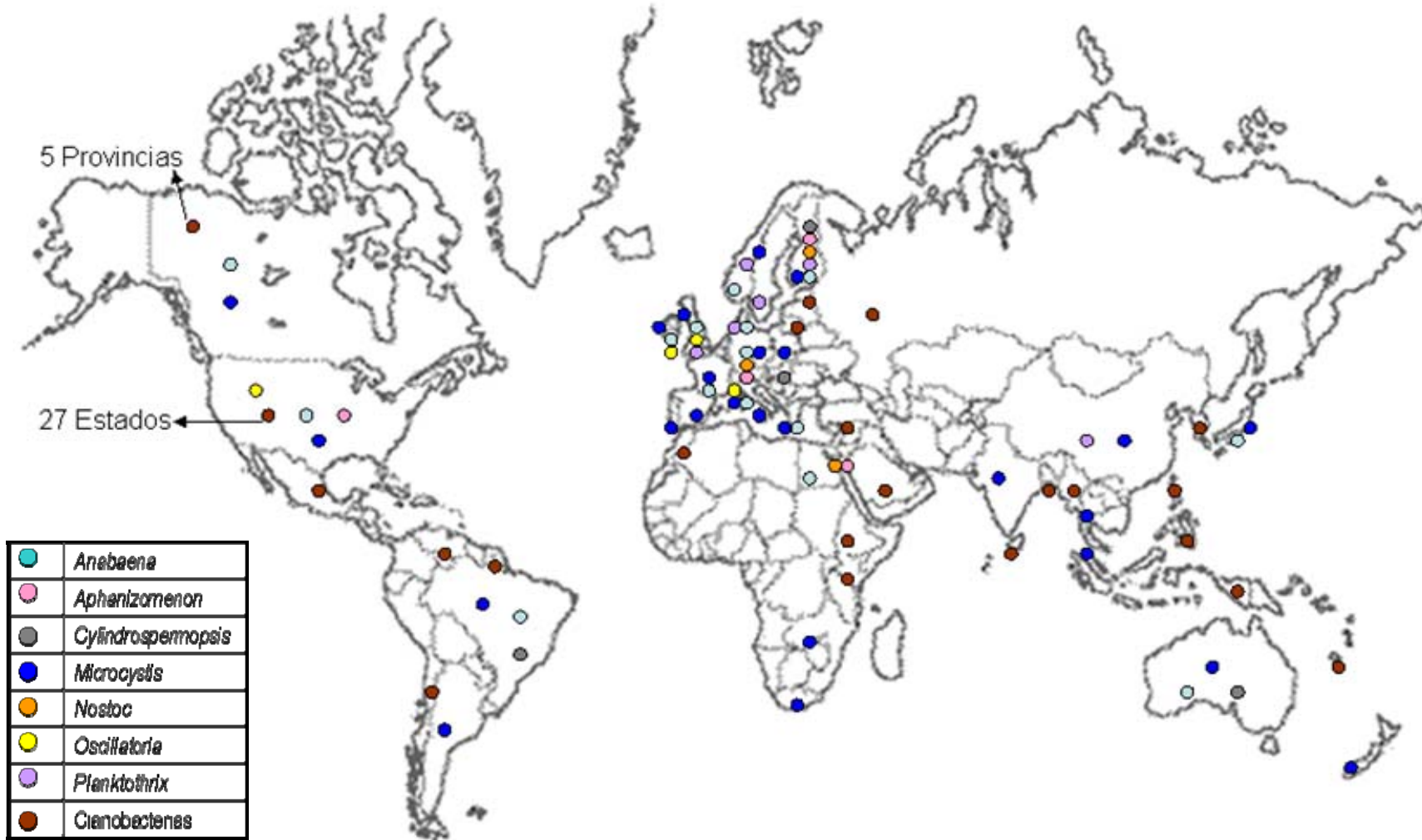


Fig. 2.1 Países donde se han registrado florecimientos de cianobacterias.

En cuanto a los dos géneros de cianobacterias más reportados son *Microcystis* y *Anabaena*; aunque cabe mencionar que en 53 casos no se señala el género de cianobacteria detectada.

Existen varias explicaciones para que estas dos cianobacterias sean las más reportadas, algunas de ellas obedecen a que: a) los primeros reportes de florecimientos de cianobacterias corresponden precisamente a *Microcystis* y *Anabaena*; b) a través de los años, se tiene un monitoreo constante de estos géneros; c) la variación de las poblaciones de cianobacterias dependen de varios factores, entre ellos, condiciones climatológicas y del cuerpo de agua; y d) se cree que existen épocas del año donde un género de cianobacterias abunda más que otro, por ejemplo, *Anabaena* puede tener mayor presencia en el verano y *Microcystis* en la primavera (Sverck y Smith, 2004).

2.1.8 Procesos de remoción de cianobacterias

Para remover cianobacterias se aplican dos tipos de procesos: físicos y químicos. Los procesos físicos se integran por: coagulación-floculación, sedimentación, filtración, flotación con aire disuelto y los procesos de membranas (microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa). Los procesos químicos aplicados para remover cianobacterias son la oxidación simple: cloro, permanganato de potasio, ozono, etc., y la oxidación avanzada: ozono + peróxido de hidrógeno, ozono + radiación ultravioleta, etc.

Procesos físicos

a) Coagulación. Se define como la adición de compuestos químicos al agua, generalmente sales de hierro o de aluminio, para alterar el estado físico de los sólidos disueltos, coloidales o suspendidos, a fin de facilitar su remoción por precipitación, por filtración (NOM-127-SSA1-1994) o por flotación. Chorus y Bartram (1999), mencionan que Leuschner (1984), obtuvo una mejoría en la remoción de *Planktothrix agardhii* al adicionar como coagulante un polímero catiónico. Leuschner concluye que, la eficiencia para remover cianobacterias depende de la optimización de la dosis del coagulante y del pH. De manera adicional, Chorus y Bartram (1999), mencionan que Mouchet y Bonnelye (1998), demostraron que la dosis de coagulante necesaria para remover cianobacterias fue proporcional a la suma de la alcalinidad del agua y al logaritmo del número de células. Enfatizaron que la medición de la disminución de la turbiedad en una prueba de jarras, no es suficiente para optimizar el tratamiento para remover cianobacterias y para optimizar la dosis, recomendaron medir también la movilidad

electroforética de la célula (potencial zeta). Lo anterior debido, particularmente, a que una insuficiente dosis de coagulante, provocaría que las últimas en removerse del fitoplancton sean las cianobacterias. Además, [Bernhardt y Clasen \(1991\)](#), mencionaron que la coagulación de células de cianobacterias esféricas es menos eficiente, en comparación con las filamentosas o las cianobacterias largas.

[Drikas et al. \(2001\)](#), señalan que a nivel laboratorio fue removido entre 70 y 83% de *Microcystis aeruginosa*, usando sulfato de aluminio como coagulante (6.5 mg/L) y en escala piloto la remoción es de 99.9% para *Microcystis aeruginosa*.

b) Flotación con aire disuelto (FAD). La flotación con aire disuelto es, en general, más eficiente que el proceso de sedimentación para tratar aguas que tengan un gran contenido de cianobacterias, por ejemplo, con un proceso de sedimentación se removió 76.5% de células de *Microcystis* y con el proceso de aire disuelto se removió el 98%. En una planta en Bélgica se removió entre 40-80% de *Microcystis*, 90-100% de *Anabaena* y solamente un 30% de *Planktothrix* ([Chorus y Bartram, 1999](#)). [Drikas et al. \(2001\)](#), mencionan que se tiene una remoción de 95 a 99% para *Microcystis aeruginosa*.

c) Filtración. El proceso de filtración es la remoción de partículas suspendidas en el agua, haciéndola fluir a través de un medio filtrante de porosidad adecuada ([NOM-127-SSA1-1994](#)).

De acuerdo con [Chorus y Bartram \(1999\)](#), [Mouchet y Bonnélye \(1998\)](#), se obtienen remociones que oscilaron entre 10 y 70%, dependiendo de la especie de fitoplancton y de los procesos de tratamiento instalados previos a la filtración.

[Chorus y Bartram \(1999\)](#) mencionan que [Lepistö et al. \(1994\)](#), evaluaron el proceso de filtración en una de planta de potabilización para determinar la eficiencia de remoción de células de cianobacterias y encontraron que la filtración rápida sólo remueve el 14% de células. El retrolavado significa un riesgo potencial, ya que puede ocasionar la muerte y lisis de cianobacterias retenidas en los filtros, con esto se liberarían las cianotoxinas en el agua. [Höger \(2003\)](#), señala en un estudio que con filtración rápida la remoción de células cianobacteriales fue de 42%.

En general, la filtración lenta, en comparación con la filtración rápida, remueve mejor las cianobacterias. (Chorus y Bartram, 1999).

d) Procesos de membranas. Han sido señalados como muy eficientes para remover cianobacterias (Baudin et al., 2006; Chorus y Bartram, 1999; Svrcek y Smith, 2004). En un estudio a escala de laboratorio, usando microfiltración y ultrafiltración la eficiencia de remoción fue mayor al 98% para *Microcystis aeruginosa* (Chorus y Bartram, 1999).

Procesos químicos

e) Oxidación. La pre-oxidación puede causar la lisis de la célula bajo ciertas condiciones. Chorus y Bartram (1999), citan a Mouchet y Bonnelye (1998), quienes para estudiar la eficiencia de remoción de algas y cianobacterias, en una planta potabilizadora en Francia, compararon la pre-ozonación respecto a la pre-cloración. Concluyeron que: a) la pre-cloración no fue significativamente más eficiente que la pre-ozonación, en un tren de tratamiento se removió el 96.9% con pre-ozonación comparado con el 94.1% con pre-cloración; y b) el grado de daño a la célula fue mayor por la pre-cloración, debido a la liberación de compuestos tóxicos, compuestos que causan olor-sabor y a la formación de clorofenoles. Por lo tanto, recomendaron la aplicación de la pre-ozonación (Chorus y Bartram, 1999).

Höger (2003), presenta una tabla en donde se muestra el efecto del ozono para la remoción de *Microcystis aeruginosa*, en presencia de materia orgánica (Tabla 2.9).

Tabla 2.9 Efecto del ozono para la remoción de *Microcystis aeruginosa* (Höger 2003).

| <i>M. aeruginosa</i> (Org/mL) | Dosis de ozono (mg/L) | Duración (minutos) | Remoción (%) | Demanda de ozono (mg/L) | Ozono residual (mg/L) |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|
| 1.63 x 10 ⁶ | 3.7 | 5 | 36 | nd | 0 |
| 2.05 x 10 ⁶ | 2.5 | 12 | 100 | 29 | Nd |
| 1 x 10 ⁴ | 0.8 | 10 | 60 | nd | 0.01 |
| 1 x 10 ⁵ | 1.3 | 10 | 65 | nd | 0 |
| 1 x 10 ⁵ | 1.0-1.5 | 9 | 50-100 | nd | 0.25-1.4 |
| 5 x 10 ⁵ | 1.0-1.5 | 9 | 30-75 | nd | 0.4-0.8 |

nd: no determinado

La completa remoción (100%) para una concentración inicial de 2.05 x 10⁶ Org/mL de *Microcystis aeruginosa*, se logró en un tiempo de 12 minutos y con una dosis de 2.5 mg/L de

ozono. Las remociones fluctúan dependiendo de la cantidad de cianobacteria, de la dosis de ozono y del tiempo de contacto.

2.1.9 Estudio de casos (Trenes de tratamiento)

Los trenes de tratamiento para remover diferentes tipos de cianobacterias, aplicados en varias plantas de potabilización instaladas en el mundo, se presentan en las Tablas 2.10 y 2.11. A continuación se resumen cada uno de los procesos aplicados para remover cianobacterias.

Tabla 2.10 Procesos fisicoquímicos aplicados para remoción de cianobacterias
(Baudin et al., 2006).

| Trenes de tratamiento | Remoción | Procesos | Remoción |
|--------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Coagulación/Floculación/Sedimentación | >80% | Filtración lenta | >99% |
| Coagulación/Sedimentación/ Flotación con aire disuelto | >80% | Filtración rápida | >70% |
| Coagulación/Floculación/Sedimentación/ Filtración | >90% | Flotación con aire disuelto | >90% |
| | | Filtración con membranas: Ultrafiltración, Nanofiltración, Ósmosis inversa | >99.9% |
| | | Cloro libre, Cloramina, Dióxido de cloro, Permanganato de potasio, Peróxido de hidrógeno, Ozonación, Radiación con ultravioleta | Lisis |

Se observa en la primera columna de la Tabla 2.10 que los trenes de coagulación/floculación/sedimentación y coagulación/sedimentación/flotación con aire disuelto, alcanzan un valor de remoción >80%, y que el tren de tratamiento constituido por coagulación/floculación/sedimentación/filtración, remueve más del 90% de cianobacterias.

Los procesos físicos en promedio remueven el 90% de cianobacterias, de ellos, el proceso de filtración con membranas es el más eficiente (>99.9%) y el de filtración rápida sólo remueve el 70%. Estos procesos mantienen por lo general intacta a la célula.

Los procesos químicos rompen la célula de la cianobacteria, lo que ocasiona la liberación de cianotoxinas al medio, en este caso al agua potable.

Tabla 2.11 Trenes de tratamiento aplicados en plantas de potabilización para remover cianobacterias (Hoeger et al., 2005).

| País | Proceso | Género | Agua cruda (concentración) | Agua tratada (concentración) | Remoción |
|---------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------|
| Israel | Coagulación/Floculación/Sedimentación/Cloración | <i>Aphanizomenon</i> | <150,000 células/mL | NR | 99.9% |
| Francia | Filtración lenta y Ozonación | <i>Planktothrix</i> / <i>Oscillatoria</i> | <18,000 células/mL | <6000 células/mL | 40-100% |

NR: No Reportado

Israel remueve *Aphanizomenon* en un 99.9%, con un tren de tratamiento convencional coagulación/floculación/sedimentación/cloración (Tabla 2.11), esta remoción se puede deber a que, como mencionan [Berbardt y Clasen](#) (1991), la coagulación de células de cianobacterias es menos eficiente para las que son esféricas, en comparación con las filamentosas o cianobacterias largas (*Aphanizomenon*).

En el caso de Francia, con filtración lenta y ozonación se removieron *Planktothrix* y *Oscillatoria* en un intervalo que va del 40-100%.

La Tabla 2.12 muestra los resultados de un estudio realizado para remover a nivel laboratorio, dos géneros de cianobacterias *Microcystis* y *Oscillatoria* con cuatro tipos de trenes de tratamiento.

Tabla 2.12 Trenes de tratamiento aplicados a nivel laboratorio para remover cianobacterias (Himberg, 1989).

| Proceso | Género | Remoción |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Floculación con sulfato de aluminio-Filtración con arena-cloración | <i>Microcystis</i> y <i>Oscillatoria</i> | 86.5% para <i>Microcystis</i> 69.5% para <i>Oscillatoria</i> |
| Floculación con cloruro férrico-Filtración con arena-cloración | | 84.0% para <i>Microcystis</i> NR para <i>Oscillatoria</i> |
| Adición de carbón activado-Floculación con sulfato de aluminio-Filtración con arena-Cloración | | 73.0% para <i>Microcystis</i> 84.0% para <i>Oscillatoria</i> |
| Floculación con sulfato de aluminio-Filtración con arena-Filtración con carbón activado-Cloración | | 100% para <i>Microcystis</i> 100% para <i>Oscillatoria</i> |
| Ozonación- Floculación con sulfato de aluminio-Filtración con arena-Cloración | | 100% para <i>Microcystis</i> 100% para <i>Oscillatoria</i> |

NR: No Reportado

Se observa que con procesos convencionales la remoción de *Microcystis*, es similar sin importar el tipo de coagulante; mientras que con procesos avanzados el porcentaje oscila entre un 73 y el 100% de remoción. Para la cianobacteria *Oscillatoria*, el grado de remoción con un proceso convencional es de 69.5% y con los avanzados se alcanzan porcentajes entre 84 y

100%. Cabe hacer notar que los dos últimos procesos avanzados indicados en la Tabla 2.12 remueven el 100% de las dos cianobacterias.

La remoción de cianobacterias (*Microcystis* y *Oscillatoria*) fue eficiente en todos los trenes de tratamiento evaluados, inclusive el tren de tratamiento convencional (floculación/filtración/cloración) las remueve en porcentajes mayores a 69.5%. Los trenes de tratamiento más eficientes fueron aquellos que presentaron procesos de adsorción con carbón activado y oxidación con ozono, ya que se remueven las cianobacterias y no se liberan las cianotoxinas al agua. Cabe mencionar que la remoción depende en gran medida del tamaño y forma de la cianobacteria y a medida que se aplican más procesos la eficiencia de remoción aumenta.

Finalmente, [Chorus y Bartram \(1999\)](#), mencionan que [Leuschner \(1984\)](#), realizó un estudio sobre la remoción del fitoplancton por floculación, sedimentación y filtración rápida, en una planta potabilizadora de tipo convencional, con agua de río que presentaba un alto nivel de eutrofización. Se obtuvo al final del tren de tratamiento una densidad baja de células por mL para *Microcystis* y para *Planktothrix agardhii* se encontró que tuvo un promedio de ruptura de 27% de sus filamentos.

Con base en esos resultados, se considera que en las 180 plantas potabilizadoras instaladas en México (de un total de 491 que utilizan agua superficial como fuente de abastecimiento), que presentan trenes convencionales, podrían obtenerse remociones que oscilen en el intervalo de eficiencia de 69.5 a 86.5%. Por otra parte, 13 plantas potabilizadoras emplean el proceso de adsorción. Y no se señala que alguna planta potabilizadora utilice el procesos de ozonación ([CNA, 2007](#)).

[Höger \(2003\)](#), investigó la remoción de cianobacterias en un tren de tratamiento en Australia en el periodo del 10/01/2001 al 22/08/2001 (Tabla 2.13). Las cianobacterias en estudio fueron *Anabaena circinalis* y *Microcystis aeruginosa*; se tuvo la mayor densidad de éstas en el periodo del 05/06/2001 al 01/08/2001.

El porcentaje de remoción fue superior al 90%, la mayor concentración registrada en el agua cruda fue de 3,056,000 Org/mL y en el efluente la presencia de cianobacterias descendió de manera significativa (>3,000 Org/mL).

El tren de tratamiento está constituido por los siguientes procesos: floculación (130 Al₂(SO₄)₃ mg/L), sedimentación, carbón activado en polvo (12 mg/L) y filtración con arena.

Tabla 2.13 Remoción de dos cianobacterias en una planta potabilizadora en Australia (Höger, 2003).

| | Cianobacteria | 01/08/2001 | | | 22/08/02001 | | |
|------------|-------------------------------|------------|-------|------|-------------|----|------|
| | | AC | DF | DFA | AC | DF | DFA |
| Org/mL | <i>Anabaena circinalis</i> | 54,000 | 570 | 165 | 25,500 | nd | 220 |
| | <i>Microcystis aeruginosa</i> | 151,000 | 2,300 | 2 | 55,900 | nd | 80 |
| % remoción | <i>Anabaena circinalis</i> | | 98.9 | 99.7 | | | 99.1 |
| | <i>Microcystis aeruginosa</i> | | 98.5 | 99.9 | | | 99.9 |

AC: Agua cruda, DF: Después de la floculación, DFA: Después de la filtración con arena y nd: No determinado

En la Tabla 2.13 se observa en dos muestras, tomadas en distintas fechas que los porcentajes de remoción para *Anabaena circinalis* y *Microcystis aeruginosa*, rebasan el 99% después de la filtración con arena, independientemente de la cantidad inicial de Org/mL en el agua cruda.

El mayor florecimiento en este estudio se presentó, como en el de la mayoría de los casos, entre los meses de junio a agosto. El tren de tratamiento convencional removió eficientemente *Microcystis aeruginosa* con un porcentaje de 99.9%.

2.2 Generalidades de metabolitos de cianobacterias

2.2.1 Definición y clasificación

Un metabolito es una sustancia que participa en una reacción metabólica, ya sea como reactivo o como producto. Así los metabolitos son intermediarios en las vías metabólicas. Algunos se sintetizan dentro del mismo organismo, mientras que otros, deben ingerirse como alimentos (Parker, 1991).

En general, la literatura reporta dos categorías de metabolitos cianobacteriales: a) los no tóxicos, geosmina y 2-metilisoborneol, confieren olor y sabor terro-mohoso al agua y la hacen desagradable para su consumo, y b) los tóxicos como anatoxina-a, cilindrospermopsina y microcistina, ocasionan que el agua no sea apta para consumo humano.

Los agrupados en la primera categoría no son tóxicos *per se*; pero son potenciales precursores de trihalometanos (Ho, 2004). Los metabolitos de las cianobacterias de tipo tóxico, se denominan cianotoxinas, se pueden clasificar con base en su estructura química como alcaloides, péptidos cíclicos y lipopolisacáridos y según las afectación primaria a los sistemas

fisiológicos, órganos, tejidos o células. En general, existen 13 compuestos químicos reportados, 11 de ellos causan daño a la salud. A continuación se describe la clasificación por daño tóxico de los cinco grupos clasificados por [Hoeger et al., 2005](#): a) neurotoxinas, b) hepatotoxinas, c) citotoxinas, d) irritantes y toxinas gastrointestinales, y e) dermatotoxinas.

a) Neurotoxinas: Las toxinas alcaloides son diversas, tanto en su estructura química como en su grado de toxicidad, constituyen un amplio grupo de compuestos heterocíclicos de nitrógeno, usualmente de peso molecular bajo (<1000 g/mol). Son postsinápticas y agentes bloqueadores neuromusculares.

b) Hepatotoxinas: Incluyen heptapéptidos cíclicos de los cuales se conocen 70 variantes estructurales. Su peso molecular oscila entre 800-1,100 g/mol, son solubles en agua y son persistentes en el medio ambiente. Estos péptidos inhiben las enzimas fosfatasas que causan cambios en la integridad membranal y en el transporte, además, son promotores de tumores y causantes de daños mayores en el hígado. Han sido las más señaladas en la literatura.

c) Citotoxinas: El único metabolito que pertenece a esta clasificación es la cilindrospermopsina; es un alcaloide con peso molecular de 415 g/mol y en forma pura puede afectar al hígado. Sin embargo, extractos crudos de la cianotoxina inyectados o administrados oralmente a ratones, inducen a síntomas patológicos en el riñón, bazo y corazón, inhiben la síntesis de proteínas y causan daño necrótico en los mamíferos (hígado, pulmones, intestinos y riñones).

d) Irritantes y toxinas gastrointestinales: Son lipopolisacáridos que son producidos por bacterias y cianobacterias cuyos lipopolisacáridos son menos tóxicos. Como su nombre lo indica son irritantes gastrointestinales, pueden producir vómito y gastroenteritis.

e) Dermatotoxinas: Son alcaloides de peso molecular entre 400 a 670 g/mol. Pueden causar dermatitis a los nadadores que tengan contacto con los filamentos de las cianobacterias que los poseen como son *Anabaena*, *Lyngbya*, *Planktothrix agardhii*, etc.

2.2.2 Propiedades físicoquímicas de los metabolitos de cianobacterias

Con base en lo señalado en la literatura (Codd, 2000; Codd et al., 2005; Baudin et al., 2006), se elaboró la Tabla 2.14 donde se presentan, los metabolitos representativos de la clasificación antes mencionada, los géneros de cianobacterias que los producen y su clasificación química. Así mismo contiene los géneros que producen olor y sabor (2-metilisoborneol y geosmina).

Utilizando la información de Chorus y Bartram (1999); Karjalainen et al. (2006); Moore (1982), se distinguen en la Tabla 2.15 las características físicoquímicas de los metabolitos de cianobacterias, el principal grupo funcional, la fórmula química, el peso molecular, la relación masa–carga y comentarios generales. La fórmula química de los metabolitos se representa en la Figura 2.2.

Las Tablas 2.14 y 2.15 contienen 13 metabolitos de cianobacterias, de ellos, 2 son compuestos que confieren olor y sabor al agua, geosmina y 2-metilisoborneol; y 11 son cianotoxinas. Estas últimas se clasifican en a) neurotoxinas que constituyen el mayor grupo: anatoxina-a, anatoxina-a(S). homoanatoxina-a y saxitoxinas; b) dermatotoxinas: aplisaxitoxinas, debromoaplisaxitoxinas y linbiatoxina-a; c) hepatotoxinas: nodularina, microcistina y la cilindrospermopsina que es considerada también como citotoxina; e) un irritante y toxina gastrointestinal: lipolisacáridos.

De los 13 metabolitos, los que presentan un mayor número de géneros productores son: anatoxina-a (10 géneros), microcistina (8 géneros), geosmina (5 géneros) y 2-metilisoborneol (4 géneros) posiblemente por esta razón, podrían ser los metabolitos más abundantes en un cuerpo de agua donde exista un crecimiento de cianobacterias.

En la Tabla 2.15 también se puede observar que a los grupos de las hepatotoxinas y las dermatotoxinas les corresponden los pesos moleculares mayores. Esta característica les confiere a las moléculas una gran estabilidad, comparada con los demás metabolitos de cianobacterias.

Los grupos de las neurotoxinas y compuestos que confieren olor y sabor, son los que tienen un menor peso molecular, esto los hace volátiles, es decir tienen un bajo punto de ebullición.

Tabla 2.14 Géneros de cianobacterias y sus metabolitos.

| Géneros | Neurotoxinas | | | | Hepatotoxinas | | Hepatotoxina y Citotoxina | Irritantes y toxinas gastrointestinales | Dermatotoxinas | | | Olor y Sabor | |
|---------------------------------|--------------|----------|-----------|-----|---------------|-----|---------------------------|-----------------------------------------|----------------|----------|----|--------------|-----|
| | ANA-a | ANA-a(S) | HOMOANA-a | SAX | NOD | MYC | CYL | LPS | APSAX | DBrAPSAX | LA | 2-MIB | GEO |
| <i>Anabaena</i> | ✓ | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | ✓ | ✓ |
| <i>Anabaena nos-aquae</i> | ✓ | ✓ | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Anabaena spiroides</i> | ✓ | × | × | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Aphanizomenon</i> | ✓ | × | × | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | ✓ |
| <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> | ✓ | × | × | ✓ | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Cylindrospermopsis</i> | ✓ | × | × | ✓ | × | × | ✓ | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Lynqbya</i> | × | × | × | ✓ | × | × | × | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | × | × |
| <i>Microcystis</i> | × | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Microcystis aeruginosa</i> | ✓ | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Nodularina</i> | × | × | × | × | ✓ | × | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Nostoc</i> | × | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Oscillatoria</i> | ✓ | × | ✓ | × | × | ✓ | × | ✓ | × | ✓ | × | ✓ | × |
| <i>Phormidium</i> | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | ✓ | ✓ |
| <i>Planktothrix agardhii</i> | ✓ | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | ✓ | ✓ |
| <i>Pseudoanabaena</i> | × | × | × | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | ✓ |
| <i>Schizothrix</i> | × | × | × | × | × | × | × | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Umezakia</i> | × | × | × | × | × | × | ✓ | ✓ | × | × | × | × | × |
| <i>Woronichini aegelian</i> | × | × | × | × | × | ✓ | × | ✓ | × | × | × | × | × |

ANA-a: Anatoxina-a, ANA-a(S): Anatoxina-a(S), HOMOANA-a: Homoanatoxina-a, SAX: Saxitoxinas, NOD: Nodularina, MYC: Microcistina, CYL: Cilindrospermopsina, LPS: Lipopolisacáridos, APSAX: Aphisaxitoxinas, DBrAPSAX: Debromoaphisaxitoxinas, LA: Linbiatoxina-a, 2-MIB: 2-Metilisoborneol, GEO: Geosmina

Tabla 2.15 Características fisicoquímicas de los metabolitos de cianobacterias.

| Nombre del metabolito | Principal grupo funcional | Fórmula Química | Peso molecular (g/mol) | Relación masa-carga | Comentarios |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I. Anatoxina-a | Alcaloide constituido por una amina secundaria | C ₁₀ H ₁₅ NO | 165 | 166.12 (100%), 167.13 (11%) | Inestable en presencia de luz, vida media de 1-2 horas. Estable a pH neutro y ácido. |
| II. Anatoxina-a(S) | Alcaloide constituido por un ciclo de N-hidroxiguanina con un ester fosfato | C ₇ H ₁₇ N ₄ O ₄ P | 252 | No Reportado | Más resistente que la anatoxina-a. |
| III. Homoanatoxina-a | Alcaloide constituido por una amina secundaria | C ₁₁ H ₁₇ NO | 179 | No Reportado | No Reportado |
| IV. Saxitoxinas | 19 tipos diferentes de alcaloides | C ₁₀ H ₁₇ N ₇ O ₄ | 299.3 | 300(100%), 204(70%) | pKa=11.3 Estable a pH ácido y neutro, vida media de 1-10 semanas. |
| V. Nodularina | Pentapéptido cíclico | C ₄₁ H ₆₀ N ₈ O ₁₀ | 824.97 | No Reportado | Estable a la acción de la luz, al pH y altas temperaturas. |
| VI. Microcistina | 60 tipos de heptapéptidos cíclicos (el aminoácido es lo que cambia) | Microcistina LR C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂ | 995.17 | 994.5 (100%), 995.55 (57.1%), 996.55 (4.5%), 997.56 (3.9%) | Extremadamente estables y resistentes a la hidrólisis química. Vida media de meses a años. Resistentes a altas temperaturas (40°C) y a pH elevado o bajo. |
| VII. Cilindrospermopsina | Alcaloide | C ₁₅ H ₂₁ N ₅ O ₇ S ⁺ | 415.12 | 415.12 (100%), 416.12 (17.5%), 417.11 (4.5%) | Relativamente estable en la oscuridad, se puede descomponer a altas temperaturas (50°C). Estable con alta intensidad de luz solar. |
| VIII. Lipopolisacáridos | Polímeros | C _x (H ₂ O) _{x-1} , CH ₂ O _n | No Reportado | No Reportado | Son constituyentes de la pared celular |
| IX. Aphisaxitoxinas | Alcaloide | C ₃₂ H ₄₈ O ₁₀ | 592 | No Reportado | No Reportado |
| X. Debromoaphisaxitoxinas | Alcaloide | C ₃₂ H ₄₇ O ₁₀ Br | 671 | No Reportado | No Reportado |
| XI. Linbiatoxina-a | Alcaloide | C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₂ | 432 | No Reportado | No Reportado |
| XII. 2-Metilisoborneol | Bicíclico terpenoide | C ₁₁ H ₂₀ O | 168.28 | 168.15 (100%), 169.15 (11.9%) | Olor característico terro-mohoso Umbral de olor 6.3 ng/L. Umbral de sabor 2.5 ng/L |
| XIII. Geosmina | Hidrocarburo cíclico | C ₁₀ H ₈ O ₃ | 186.13 | 186.13 (100%), 187.13 (11.1%) | Olor característico terroso y a remolacha Umbral de olor 1.3 ng/L. Umbral de sabor 7.5 ng/L |

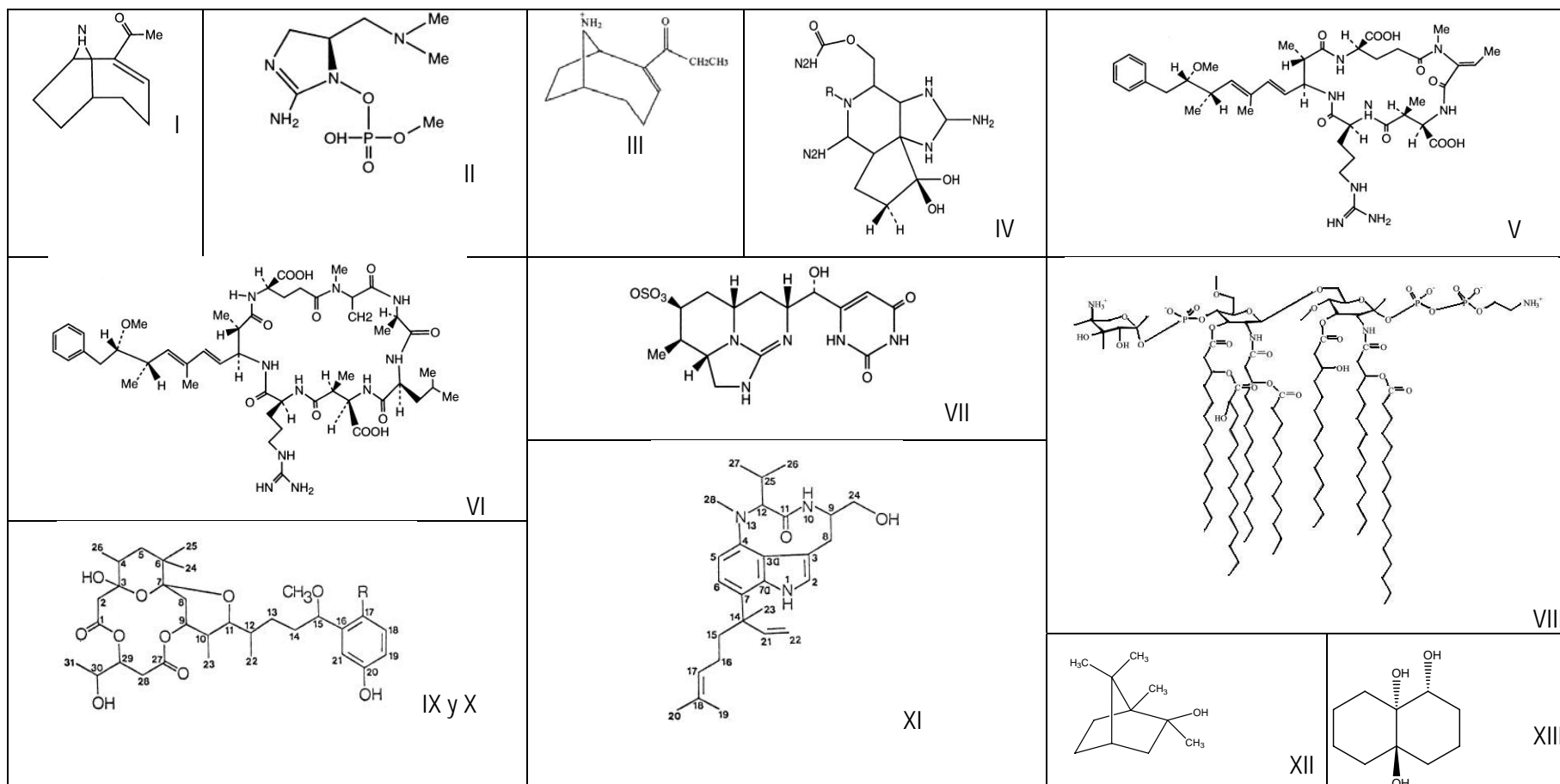


Fig. 2.2 Estructura química de los principales metabolitos de cianobacterias.

Anatoxina-a (I), anatoxina-a(S) (II), homoanatoxina-a (III), saxitoxinas (R=H) (IV), nodularina (V), microcistina (VI), cilindrospermopsina (VII), lipopolisacáridos (VIII), aplisaxitoxina (R=H) (IX), debromoaplisaxitoxina (R=Br) (X), linbiatoxina-a (XI), 2-metilisborneol (XII) y geosmina (XIII).

2.2.3 Técnicas para determinar metabolitos de cianobacterias

Las técnicas o métodos para determinar cianotoxinas se pueden clasificar de acuerdo con [Chorus y Bartram \(1999\)](#), en: a) cromatográficas, b) biológicas, c) bioquímicas, y d) inmunológicas. A continuación se describe cada una:

a) Métodos cromatográficos: Se seleccionan en función de las propiedades fisicoquímicas de las cianotoxinas, como el peso molecular, si tienen cromóforos y por la presencia de grupos funcionales específicos. Un ejemplo es la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC), donde por la afinidad a una matriz se pueden separar cianotoxinas no volátiles.

b) Métodos biológicos: Su principio es la bioactividad de las toxinas como hepatotoxinas, neurotoxinas, citotoxinas, actividad enzimática e interacciones inmunológicas. Un ejemplo son los bioensayos bacteriales, los cuales han sido investigados para una detección simple. El de mayor interés es el ensayo de bioluminiscencia (Microtox), que indica la toxicidad medida por la reducción de la luz emitida; otro bioensayo es la inhibición del pigmento que forma *Serratia marcescens*.

c) Métodos bioquímicos: Emplean una actividad bioquímica específica del metabolito; algunos ejemplos son: la inhibición de la enzima fosfatasa (PPhase) y la inhibición de la enzima acetilcolinesterasa (AChE).

d) Métodos inmunológicos: Son rápidos para analizar las muestras, tienen una gran sensibilidad, especificidad y son de fácil manejo. El ejemplo más común es el de la enzima ligada a un ensayo inmunosorbente (ELISA); este método se basa en el ataque de anticuerpos a las cianotoxinas, como es el caso de la microcistina.

Con base en la literatura ([Brenton y Bruch, 2001](#); [Chorus y Bartram, 1999](#); [Sinclair y Westrick, 2001](#); [Sverck y Smith, 2004](#)), se elaboró la Tabla 2.16 que presenta algunas características de los métodos usados para la detección de metabolitos de cianobacterias.

Tabla 2.16 Métodos para detección de metabolitos de cianobacterias.

| Método | Metabolitos | Tiempo de análisis | Costo | Límite de detección |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------|--------------------------------------------------------------|
| CROMATOGRÁFICOS | | | | |
| HPLC-detector de UV | Anatoxina-a, Cilindropermopsina y Microcistina | Minutos | Alto | 0.02 µg/L |
| HPLC- PDA | Anatoxina-a, Anatoxina-a(S), Homoanatoxina-a, Cilindropermopsina y Microcistina | Minutos | Alto | 0.02 µg/L |
| HPLC-detector de MS | Anatoxina-a, Anatoxina-a(S), Homoanatoxina-a, Cilindropermopsina, Microcistina y Saxitoxinas | Minutos | Alto | 0.02 µg/L |
| HPLC-detector de fluorescencia | Anatoxina-a y Saxitoxinas | Minutos | Alto | 34 µg/L |
| CG detector MS | Anatoxina-a, Geosmina Homoanatoxina-a y 2-Metilisoborneol | Minutos | Alto | 1 µg/L Anatoxina-a y Homoanatoxina-a 5 ng/L (2-MIB y GEO) |
| Método MMPB | Microcistina | Minutos | Alto | 0.43 ng |
| BIOLÓGICOS | | | | |
| Bioensayos | Todas las cianotoxinas | Semanas | Medio | 1-200 µg |
| BIOQUÍMICOS | | | | |
| Inhibición de la proteína fosfatasa | Microcistina | Días | Medio | 0.3 µg/L |
| Inhibición de la enzima acetilcolinesterasa | Microcistina y Saxitoxinas | Días | Medio | No Reportado |
| INMUNOLÓGICOS | | | | |
| ELISA | Microcistina y Saxitoxinas | Minutos | Bajo | 0.05 µg/L |

HPLC: Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución, UV: Ultravioleta, PDA: Detector de Arreglo de Fotodiodos, MS: Espectrometría de Masas, CG: Cromatografía de Gases, MMPB: Detección del ácido 2-metil-3-metoxi-4fenilbutírico, ELISA: Enzima ligada a un ensayo inmunosorbente

Como se puede observar, los métodos cromatográficos son numerosos, los más rápidos y con ellos se cuantifican más metabolitos y tienen una mayor sensibilidad (entre 0.02 µg y 34 µg), por sus ventajas son a los que más se recurre para cuantificar cianotoxinas, aunque si se comparan con biológicos y bioquímicos, son los más costosos. Los inmunológicos también son ampliamente utilizados, en especial, para la microcistina por su bajo costo y su análisis rápido.

2.2.4 Normatividad y criterios de calidad de agua para metabolitos de cianobacterias

La Tabla 2.17 presenta la legislación internacional, elaborada con base en diversas fuentes de información (Hoeger et al., 2005; Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2006; Water Quality Standards, 2004 y Drinking Water Standards for New Zealand, 2005).

En la tabla se observa que para el agua potable, cuatro de los continentes América, Asia, Europa y Oceanía, tienen dentro de su legislación estándares para metabolitos de cianobacterias y dos organizaciones mundiales establecen criterios para la calidad del agua potable.

Tabla 2.17 Estándares y criterios de calidad de agua potable para metabolitos de cianobacterias.

| País | Metabolito | Concentración |
|-----------------------------------|---------------------|---------------|
| Directiva Europea de Agua Potable | Anatoxina-a | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Anatoxina-a | 6.0 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Anatoxina-a(S) | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Anatoxina-a(S) | 1.0 µg/L |
| Brasil | Cilindrospermopsina | 1.5 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Cilindrospermopsina | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Cilindrospermopsina | 3.0 µg/L |
| Japón | Geosmina | 10 ng/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Homoanatoxina-a | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Homoanatoxina-a | 2.0 µg/L |
| Japón | 2-Metilisoborneol | 10 ng/L |
| Australia | Microcistina | 1.3 µg/L |
| Brasil | Microcistina | 1.0 µg/L |
| Canadá | Microcistina | 1.5 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Microcistina | 0.1 µg/L |
| Organización Mundial de la Salud | Microcistina | 1.0 µg/L |
| Francia | Microcistina | 1.0 µg/L |
| Nueva Zelanda | Microcistina | 1.0 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Nodularina | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Nodularina | 1.0 µg/L |
| Directiva Europea de Agua Potable | Saxitoxinas | 0.1 µg/L |
| Nueva Zelanda | Saxitoxinas | 3.0 µg/L |

Los criterios y estándares internacionales indican una concentración máxima para nueve metabolitos de cianobacterias (siete cianotoxinas y dos compuestos que imparten olor y sabor terro-mohoso al agua). El Ministerio de Salud de Nueva Zelanda dentro de los estándares del agua potable, presenta valores límite para siete cianotoxinas ([Drinking water Standards for New Zealand 2005](#)).

Las dos cianotoxinas más reguladas son, en orden decreciente, la microcistina en 5 países y por dos organizaciones y la cilindrospermopsina, en 2 países y una organización. La microcistina es la cianotoxina regulada en un mayor número de países, debido probablemente a que es la más detectada o señalada en la literatura; dependiendo del país, sus valores límites de concentración oscilan entre 0.1 µg/L y 1.5 µg/L.

La Guía de Calidad del Agua en Canadá establece para la microcistina la concentración máxima de 1.5 µg/L ([Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2006](#)) y Brasil el otro país de América indicado en la Tabla 2.17, marca en su legislación para agua potable, una concentración máxima para microcistina de 1.0 µg/L y para cilindrospermopsina de 1.5 µg/L.

Japón es el único país que establece concentraciones máximas equivalentes a 10 ng/L, para los dos metabolitos de cianobacterias (2-MIB y GEO), que no se consideran cianotoxinas sino compuestos que generan olor y sabor.

Para la Directiva Europea de Agua Potable, el valor que originalmente se aplicó a los pesticidas, hoy en día norma otras toxinas con características conocidas. En la Tabla 2.17 se señala como objetivo de calidad para la concentración de metabolitos 0.1 µg/L ([Hoeger et al., 2005](#)).

En la República Mexicana, la calidad del agua para consumo humano es regulada por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 de la Secretaría de Salud (Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización), para un control sanitario del agua y con la finalidad de hacerla apta para uso y consumo humano se somete a tratamientos de potabilización. Sin embargo, la norma no establece límites, ni para las concentraciones de los metabolitos ni para las cianobacterias.

2.2.5 Problemas asociados a la presencia de cianotoxinas

La presencia de cianotoxinas ocasiona problemas asociados con daños a la salud, que se correlacionan directamente con concentraciones de cianobacterias y rebasan los criterios establecidos internacionalmente.

La Tabla 2.18 contiene datos sobre intoxicaciones ocurridas en seis países en diferentes años. Las rutas de intoxicación fueron el agua potable, y para Estados Unidos (1974) y Brasil (1996), la hemodiálisis.

En comparación con la Tabla 2.7 (Reportes de intoxicaciones por cianobacterias en agua de contacto directo y recreativa), los daños a la salud son solamente dérmicos (por contacto de la cianobacteria) o gastrointestinales (por ingesta), en cambio en la Tabla 2.18 se observa que las

intoxicaciones por cianotoxinas, en ocasiones causaron daños crónicos en un órgano del cuerpo.

En la Tabla 2.18 se observa también que la microcistina es el metabolito que más intoxicaciones produce; sobresale el alto número de personas muertas en China y aunque en una escala menor, en Brasil.

Tabla 2.18 Reportes de intoxicaciones por cianotoxinas en agua potable y hemodiálisis (Codd, 2000; Höger, 2003).

| Año | País | Número de personas intoxicadas | Cianotoxina | Efectos tóxicos |
|-----------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1974 | Estados Unidos | 23 personas | Anatoxina-a, Saxitoxinas y Microcistina | Fiebre, migraña y vómito |
| 1975 | Estados Unidos | 5,000 personas | NR | Gastroenteritis |
| 1979 | Australia | 149 personas | Cilindrospermopsina | Gastroenteritis, daño en riñón, hígado e intestino |
| 1981 | Australia | 25,000 personas | Microcistina | Daño en hígado |
| 1972-1990 | China | Muerte de 100,000 personas | Microcistina | Cáncer primario en el hígado |
| 1988 | Brasil | 2,000 personas, Muerte de 88 | Microcistina | Gastroenteritis |
| 1989 | Inglaterra | NR | Microcistina | Neumonía y diarrea |
| 1994 | Suecia | 121 personas | Microcistina | Vómitos, diarrea, calambres musculares y náuseas. |
| 1996 | Brasil | 117 personas. Muerte de 50 | Microcistina | Distorsión visual, náuseas, vómito y daño en el hígado |

NR: No Reportado

La cianobacteria *Microcystis* y su cianotoxina (microcistina), se señalan con mayor frecuencia, debido a que junto con la nodularina son las más estables.

2.2.6 Reportes epidemiológicos de cuerpos de agua contaminados con cianotoxinas

Con base en la literatura (Chorus y Bartram, 1999; Sinclair y Westrick, 2001) se elaboró la Figura 2.3, que indica el tipo de cianotoxina identificada y el país al que corresponde.

Se observa que microcistina se detectó 15 veces, la anatoxina-a en 8 casos, la cilindrospermopsina en 6, saxitoxinas y nodularina en 5 ocasiones cada cianotoxina, anatoxina-a(S) 2 veces y homoanatoxina-a en un país.

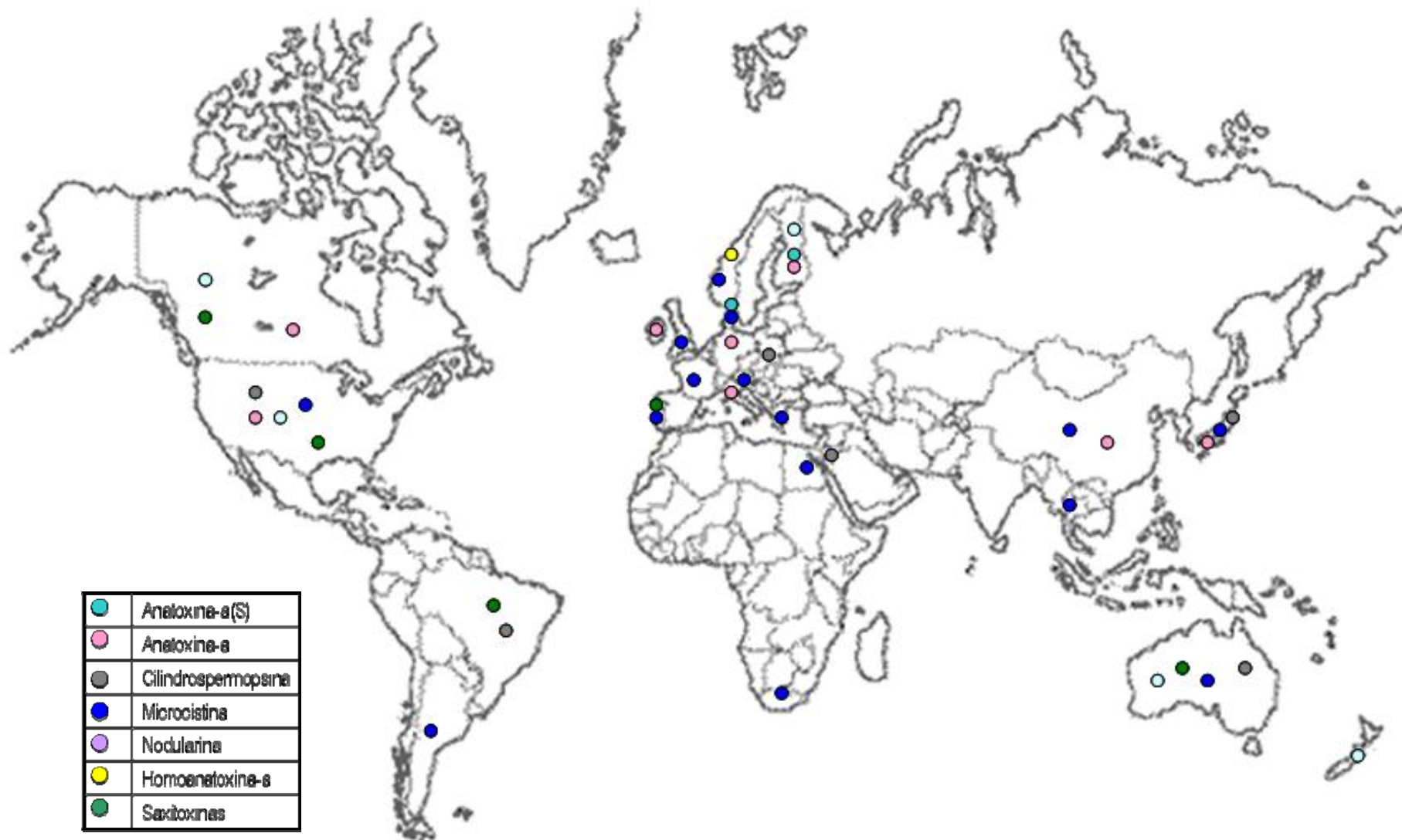


Fig. 2.3 Países donde se han detectado cianotoxinas.

De nueva cuenta los cinco continentes presentan intoxicaciones por metabolitos de cianobacterias; 17 detecciones se localizan en Europa, 11 en América, 7 en Asia, 5 en Oceanía y 2 en África. De acuerdo con los estudios Estados Unidos y Australia son los países donde el número de episodios ha sido mayor.

2.2.7 Procesos de remoción de metabolitos de cianobacterias

Para remover metabolitos de cianobacterias se aplican dos tipos de procesos: físicos y químicos. Los procesos físicos los integran: coagulación-floculación, sedimentación, filtración, adsorción por carbón activado y los procesos de membranas (microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa). Los procesos químicos aplicados para remover metabolitos de cianobacterias son la oxidación simple (cloro, permanganato de potasio, ozono, etc.) y la oxidación avanzada (ozono + peróxido de hidrógeno, ozono + radiación UV, etc.).

A continuación se presenta un análisis de los estudios sobre la remoción de metabolitos de cianobacterias realizados con diferentes grupos de procesos.

Procesos físicos

a) Coagulación. Existen estudios (Chorus y Bartram, 1999; Sverck y Smith, 2004) con diferentes clases de coagulantes y se ha observado que las cianotoxinas no se remueven eficientemente. Para los metabolitos neurotóxicos sometidos a un proceso de coagulación, Chorus y Bartram (1999), mencionan que Falconer et al. (1989), señalan que una dosis de 120 mg/L de sulfato de aluminio combinado con polielectrolitos removió cerca del 20% de las neurotoxinas. Para microcistina se mostró que el proceso tiene una eficiencia muy baja de remoción. Chorus y Bartram (1999), mencionan que Lambert et al. (1996), removieron entre 0 y 39%, en una planta potabilizadora que aplicaba los procesos de coagulación-sedimentación, con una dosis aproximada de 60 mg/L de sulfato de aluminio y para concentraciones iniciales de microcistina entre 2 y 6 µg/L.

b) Filtración. En el proceso de filtración rápida, Chorus y Bartram (1999), mencionan que Lambert et al. (1996), removieron entre 14-60% de microcistina; en una planta potabilizadora con un tren de tratamiento constituido por coagulación (sulfato de aluminio), sedimentación y filtración (filtro dual de arena-antracita), la remoción de microcistina obtenida con este tren

fue de 50-60% (Chorus y Bartram, 1999); para el caso de anatoxina-a con ese mismo tren de tratamiento y una concentración de 20 µg/L, se removió 14% de esta cianotoxina al aplicar sulfato de aluminio y el 49% con cloruro férrico.

En un estudio en laboratorio con filtración lenta (arena), Chorus y Bartram (1999), comentan que Keijola et al. (1998), remueven aproximadamente el 80% de microcistina y cerca de 70% de anatoxina-a.

c) Procesos de membranas. Chorus y Bartram (1999), señalan que Hart y Stott (1993), con una concentración inicial de 30 µg/L estudiaron la remoción de microcistina y mediante un proceso de nanofiltración obtuvieron una concentración final de 1 µg/L. Chorus y Bartram (1999), también señalan que Neumann y Wecksser (1998), usaron ósmosis inversa para remover microcistina LR y RR, y sus porcentajes de remoción fueron 96.7% y 99.6%, respectivamente. De igual forma nodularina se removió eficientemente por ósmosis inversa.

d) Adsorción. Keijola et al. (1998), citado por Chorus y Bartram (1999), encontraron que con una dosis de 20 mg/L de carbón activado en polvo, se removió 90% de hepatotoxinas, precedido de un tratamiento combinado con pre-ozonación. Por otra parte, Chorus y Bartram (1999), también mencionan que Croll y Hart 1996, demostraron que al aplicar carbón activado en polvo de madera, en una dosis de 20 mg/L, se removió 85% de microcistina-LR. Bernazeau (1994), con una dosis de 12 mg/L de carbón activado en polvo, removió nodularina en 82%, según señalan Chorus y Bartram (1999).

En un estudio de laboratorio, se removió cerca de 50% de neurotoxinas al agregar en el proceso de coagulación, 5 mg/L de carbón activado en polvo (Chorus y Bartram, 1999).

El orden de la eficiencia de la adsorción, para cuatro tipos de microcistinas, fue RR>YR>LR>LA. Se presentó la misma eficiencia de remoción para la nodularina que para la microcistina LR (Svrcek y Smith, 2004).

Para las saxitoxinas (concentración inicial de 4.7 µg/L), con una dosis de carbón activado en polvo (madera) de 15 mg/L y un tiempo de 30 minutos, se removió un 98%. Resultado similar se obtuvo para la cilindrospermopsina (Svrcek y Smith, 2004). Con carbón activado en polvo Newcombe y Cook (2002), obtienen una remoción de 60% para cilindrospermopsina, con una

dosis de 6 mg/L, [Aldridge et al. \(2003\)](#) citado en [Newcombe y Cook \(2002\)](#), alcanzan una remoción de 50% de cilindrospermopsina con una dosis de 2.7 mg/L, para una concentración inicial aproximada de 2.5 µg/L. Con carbón activado en polvo de madera, con una dosis de 30 mg/L, se removió 60% de cilindrospermopsina [Hoeger et al. \(2002\)](#).

En el caso de geosmina, con 26 mg/L de carbón activado en polvo y un tiempo de 60 minutos, se removió 70% y para 2-metilisborneol, con 16 mg/L de carbón activado en polvo en 60 minutos, se removió 35% ([Newcombe y Cook, 2002](#)).

Por otra parte, [Chorus y Bartram \(1999\)](#), removieron el 90% de microcistina con el proceso de adsorción con carbón activado, con una concentración inicial de 50 µg/L. En el caso de saxitoxinas se puede remover 70% por un periodo de 6 meses ([Svrcek y Smith, 2004](#)).

Procesos químicos

e) Oxidación. En los procesos de oxidación, el cloro puede ser eficiente para remover microcistina y nodularina si se tiene una concentración de cloro residual libre de 0.5 mg/L, después de 30 minutos de tiempo de contacto y un pH mayor a ocho. Para anatoxina-a, la eficiencia dependerá del pH, con una concentración inicial de 5-10 µg/L, aplicando una dosis de cloro de 1.7 mg/L, si el pH es 5, después de 30 minutos de contacto se remueve alrededor de 93%, y con un pH 7 se remueve 88%, después de 22 horas. [Chorus y Bartram \(1999\)](#), refieren que [Rosinato et al. \(1996\)](#), sólo removieron 16% de anatoxina-a con una dosis de 15 mg/L de cloro, un pH 7 y con un tiempo de 30 minutos. Una remoción del 85% de saxitoxinas se obtuvo con 0.5 mg/L de cloro libre en un tiempo de 30 minutos y un pH de 9. La oxidación con cloro es muy rápida y remueve más del 99% de cilindrospermopsina en un intervalo para pH de 6-9, bajo condiciones en donde el cloro libre residual está a una concentración de 0.5mg/L ([Newcombe y Cook, 2002](#)).

Una dosis de cloro <1 mg/L es suficiente para la remoción de cilindrospermopsina, siempre y cuando el contenido de carbón orgánico disuelto sea bajo. En condiciones experimentales, usando muestras con un pH entre 6-9 y una concentración residual de cloro de 0.5 mg/L, es suficiente para degradar más del 99% de cilindrospermopsina. La remoción de la citotoxina sucede en el primer minuto y no se observa diferencia cuando el sistema está cerrado o abierto. ([Senogles et al., 2000](#)).

Otros compuestos de cloración como la cloramina tienen un pequeño efecto en la microcistina y nodularina. El dióxido de cloro no es efectivo para remover cianotoxinas (Newcombe y Nicholson, 2004).

El permanganato de potasio, con una dosis de 1 mg/L, puede remover 95% de microcistina en un tiempo de 30 minutos. En una planta de tratamiento en Estados Unidos se mostró que añadiendo permanganato de potasio como un pre-tratamiento, se redujo 61% de microcistina (Svrcek y Smith, 2004). El peróxido de hidrógeno y la radiación UV removieron 50% de microcistina en 30 minutos (Chorus y Bartram, 1999).

El ozono es el más eficiente para la oxidación de microcistina, nodularina, anatoxina-a, saxitoxinas y cilindrospermopsina, ya que con pequeñas dosis se puede remover hasta un 98% (Svrcek y Smith, 2004). Hoeger et al. (2002), sin especificar el porcentaje remueven microcistina en 5 minutos, con una dosis de 0.2 mg/L a 1.8 mg/L de ozono y anatoxina-a con dosis de 0.5 a 2.5 mg/L de ozono.

Höger (2003), señala que en presencia de materia orgánica se muestra el efecto del ozono para la remoción de microcistina (Tabla 2.19).

En ese estudio se obtuvieron remociones cuyos porcentajes oscilan entre 50 y 99%. La mayor remoción (99%) fue para 500 µg/L de microcistina con una dosis de 0.2 mg/L de ozono, en un tiempo de 4 minutos. Sin embargo, para igual concentración de microcistina (500 µg/L) con 0.5 mg/L de ozono, por 10 minutos, la remoción fue de sólo 50%. Con esta información no puede concluirse que la remoción esté en función del grado de concentración de la microcistina.

Tabla 2.19 Efecto del ozono para la remoción de microcistina (Höger, 2002).

| Microcistina (µg/L) | Dosis de ozono (mg/L) | Duración (minutos) | Remoción (%) | Demanda de ozono (mg/L) | Ozono residual (mg/L) |
|---------------------|-----------------------|--------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|
| 21 | 1.2 | 5 | 73 | nd | 0.13 |
| 9 | 1.0 | 5 | 50 | nd | 0 |
| 500 | 0.2 | 4 | 99 | 0.6 | Nd |
| 500 | 0.5 | 10 | 50 | 1.6 | Nd |
| 15 | 1.0-1.5 | 30 | 50 | nd | Nd |
| 50 | 1.0-1.5 | 30 | 90 | nd | Nd |

nd: no determinado

Con 2 mg/L peróxido de hidrógeno, en tres minutos se remueve el 60% de microcistina-LR y con 0.5 mg/L, en un tiempo de 10 minutos se puede remover el 95% (Hoeger et al., 2002).

Los metabolitos que causan olor y sabor 2-metilisoborneol y geosmina, también pueden ser eliminados por este método. [Ho \(2004\)](#), señala que [Terashima \(1998\)](#), con dosis de 2 a 5 mg/L de ozono, oxidó entre 75-100% de 2-MIB y GEO.

A manera de resumen [Rodríguez et al. \(2007\)](#), comentan que la ozonación sirve para remover microcistina, anatoxina-a y cilindrospermopsina; el cloro remueve la microcistina y la cilindrospermopsina; y con permanganato de potasio se pueden remover microcistina y anatoxina-a.

f) Procesos avanzados: Entre ellos se encuentra la combinación de peróxido de hidrógeno con ozono. A concentraciones de 0.1 mg/L peróxido de hidrógeno, 0.2 mg/L de ozono (en relación de 0.5) y 1 mg/L de microcistina LR, fue completamente eliminado la cianotoxina en 30 minutos. ([Sverck y Smith, 2004](#)). Usando peróxido de hidrógeno con radiación UV se remueve después de 30 minutos el 90% de microcistina LR ([Sverck y Smith, 2004](#)).

En un estudio a nivel laboratorio [Bandala et al. \(2004\)](#), observaron que usando Fenton ($\text{Fe}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2$) y fotofenton ($\text{Fe}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$) a bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno (0.25-0.5 mM), la remoción de microcistina-LR fue lenta, después de un tiempo de reacción superior a 600 minutos. Altas concentraciones de peróxido de hidrógeno (2.5-5 mM) provocaron remoción mayor al 60% en 180 minutos. En el proceso de fotofenton, la remoción de microcistina-LR fue de 84% en los primeros 25 minutos y 100% en un tiempo entre 35 y 40 minutos.

La Tabla 2.20 muestra los datos para la remoción de microcistina compilados por [Chorus y Bartram \(1999\)](#), y para esa cianotoxina y otros cinco metabolitos recabados por [Sverck y Smith \(2004\)](#).

En general, en la literatura se encuentra un mayor número de estudios relativos a la remoción de microcistina, en comparación con otros metabolitos de cianobacterias. Se muestra que con trenes convencionales el intervalo de remoción es muy bajo (entre 0 y 39%).

Tabla 2.20 Procesos de tratamiento para remover metabolitos de cianobacterias (Chorus y Bartram, 1999; Sverck y Smith, 2004).

| Trenes | Porcentaje de remoción |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Coagulación/Floculación | 0-39% para microcistina |
| Coagulación/Floculación/Filtración | <10% para microcistina |
| Coagulación/Sedimentación/Flotación con aire disuelto | <10% para microcistina |
| Procesos | Porcentaje de remoción |
| Filtración rápida | <10% para microcistina |
| Membranas | 95-98% para microcistina |
| Adsorción con carbón activado granular | >80% para microcistina, 50% para cilindrospermopsina, 2-MIB y GEO |
| Adsorción con carbón activado en polvo | >85% para microcistina, anatoxina-a, saxitoxinas |
| Ozonación (después de la clarificación) | >98% para microcistina, anatoxina-a, 2-MIB y GEO |
| Cloro libre (después de la filtración) | >80% para microcistina |
| Permanganato de potasio | >95% para microcistina |

De los tres procesos físicos, el de membranas registra el porcentaje de remoción mayor (95-98%) y con el proceso de adsorción con carbón activado granular se remueven (entre un 50->80%) cuatro metabolitos de cianobacterias. De los tres procesos de oxidación enlistados, la ozonación tiene un mayor porcentaje de remoción (>98%) para 4 metabolitos y el de menor remoción es el de cloro libre (>80%).

2.2.8 Estudios de casos (Trenes de tratamiento)

Höger (2003), con el mismo estudio mostrado en el apartado 2.1.9, hizo un seguimiento a la remoción de microcistina (Tabla 2.21). El tren de tratamiento de esta planta potabilizadora se conforma por los procesos de coagulación-floculación (130 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mg/L), sedimentación, carbón activado en polvo (12 mg/L) y filtración con arena.

Tabla 2.21 Remoción de microcistina en una planta potabilizadora en Australia (Höger, 2003).

| Cianotoxina | | 01/08/2001 | | | 22/08/2001 | | |
|----------------------|--------------|------------|---------|---------|------------|---------|--------|
| | | AC | DF | DFA | AC | DF | DFA |
| Concentración (ng/L) | Microcistina | 820±160 | 470±150 | 310±350 | 740±170 | 640±230 | 570±70 |
| % remoción | Microcistina | nd | 42.5 | 61.9 | nd | 13.1 | 22.6 |

AC: Agua cruda, DF: Después de la floculación, DFA: Después de la filtración con arena, nd: no determinado

En la muestra del 01/08/2001 se tuvo un porcentaje de remoción de 61.9%; el día 22/08/2001 la remoción fue de 22.6%. A pesar de que el tren de tratamiento no remueve eficientemente la microcistina, en el efluente se tiene un valor de concentración por debajo del establecido por las normas internacionales (<1 $\mu\text{g/L}$).

En la Tabla 2.22 se presentan los estudios relativos a la remoción de microcistina, en un país de América y en dos países de Europa. En Canadá con un tren de tratamiento de floculación/sedimentación/filtración/cloración/carbón activado en polvo, se obtuvo una remoción de 59-97%; en Alemania se puede alcanzar la remoción total (93-100%) con el tren de tratamiento pre-ozonación/floculación/sedimentación/filtración y con floculación/sedimentación/filtración, se remueve más del 98%; en Polonia con un tren de tratamiento constituido por cloración/floculación/sedimentación/carbón activado en polvo/filtración rápida con arena/ozonación, se alcanzó una remoción entre 62-78%.

En el Tabla 2.23 se muestran casos donde, a nivel piloto y laboratorio, se realizaron estudios sobre la remoción de cianotoxinas. En el primer tren de tratamiento se comparó el tipo de coagulante y se observó que la mayor remoción para microcistina y anatoxina (a) fue aplicando cloruro férrico. Sin embargo, con este de tren se obtuvo la menor remoción de microcistina (9-32%), en comparación con los otros tipos de trenes.

Para el segundo caso, correspondiente a un tren de tratamiento convencional coagulación/floculación/filtración, se registró una remoción alta de microcistina (87-94%). Los trenes de tratamiento que alcanzan una mayor remoción son los que utilizan carbón activado en polvo (92-99%).

En una planta de Polonia a una concentración de microcistina de 1.84 $\mu\text{g/L}$ en el agua cruda se le aplican diferentes procesos de remoción. Los resultados obtenidos son: con el proceso de pre-oxidación la concentración disminuye a 1.49 $\mu\text{g/L}$ (19%); con la coagulación la concentración baja a 0.4 $\mu\text{g/L}$ (78.3%); después de filtración se registra 0.2 $\mu\text{g/L}$ (89.1%); y finalmente con el proceso de ozonación, la concentración es de 0.1 $\mu\text{g/L}$ (94.6%). En el efluente, la concentración de la cianotoxina fue inferior al límite de detección (Jurczak, 2005).

Höger (2003), analizó la remoción de cilindrospermopsina en una planta en Australia con un tren de tratamiento floculación/sedimentación, carbón activado en polvo, filtración con arena y cloración. Señala que la concentración inicial de cilindrospermopsina en el agua cruda de 1.17 $\mu\text{g/L}$, se redujo en la floculación a 0.63 $\mu\text{g/L}$ (46.2%) y que después de la filtración y cloración la concentración fue de 0.2 $\mu\text{g/L}$ (82.9%). El 20.5% de cilindrospermopsina estaba disuelta en el agua cruda y se determinó que 38.1% de la cianotoxina se liberó de la célula, después de la floculación.

Tabla 2.22 Trenes de tratamiento evaluados para la remoción de microcistina (Hoeger, 2005).

| País | Tren de tratamiento | Agua cruda (Concentración) | Agua tratada (Concentración) | Remoción | Referencia |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------|------------------------------|
| Canadá | Floculación/sedimentación/filtración/cloración/CAP | 0.15–0.87 µg/L | 0.09–0.18 µg/L | 59–97% | Lambert et al. (1996) |
| Alemania | Floculación/sedimentación/filtración | 7.5– 10 µg/L | 0– 0.1 µg/L | >98% | Chorus et al. (2001) |
| | Pre-ozonación/floculación/sedimentación/filtración | 0.4– 8 µg/L | 0.07– 0.11 µg/L | 93–100% | |
| Polonia | Cloración/ floculación/sedimentación/CAP/filtración rápida con arena/ozonación | 2.1– 2.3 µg/L | 0.5– 0.8 µg/L | 62–78% | Nalecz-Jawecki et al. (2000) |

CAP: Carbón Activado en Polvo

Tabla 2.23 Estudios realizados de trenes de tratamiento para remover cianotoxinas (Svrcek, 2004).

| Tren de tratamiento | Cianotoxina | Escala a nivel | Referencia |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------|
| Coagulación/floculación/filtración con arena/cloración (diferentes coagulantes) | Con cloruro férrico: 11-32% microcistina, 49% anatoxina-a. Con sulfato de aluminio: 9-16% microcistina, 14% anatoxina-a | Laboratorio | Keijola et al. (1998) |
| Coagulación/floculación/filtración | 87-94% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |
| Permanganato/coagulación/floculación/filtración | 31-59% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |
| CAP/coagulación/floculación/filtración | 92-99% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |
| Pre-ozonación/coagulación/floculación/filtración | 73-93% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |
| Pre-ozonación/CAP/coagulación/floculación/filtración | 95-97% microcistina | Piloto | Scchmidt et al. (2002) |

CAP: Carbón Activado en Polvo

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental de este estudio se divide en tres etapas:

- 1) Calibración, validación e implementación de las técnicas analíticas que permitan identificar cianobacterias y cuantificar sus metabolitos en agua natural y potable; así como los métodos para determinar las principales características fisicoquímicas y microbiológicas (indicadores de la presencia de cianobacterias).
- 2) Realización de un programa de muestreo y caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua cruda y tratada, a lo largo del tren de tratamiento de la PPLB.
- 3) Análisis estadístico de resultados.

A continuación se describen los materiales, reactivos y las técnicas analíticas empleados en el estudio.

3.1 Material y reactivos

3.1.1 Aguas a evaluar

Las muestras de agua a evaluar fueron recolectadas en: a) Homogeneización del agua cruda de la PPLB, b) a la entrada y salida de sedimentadores, y c) a la salida de la Planta Potabilizadora “Los Berros” o efluente (Figura 3.1).

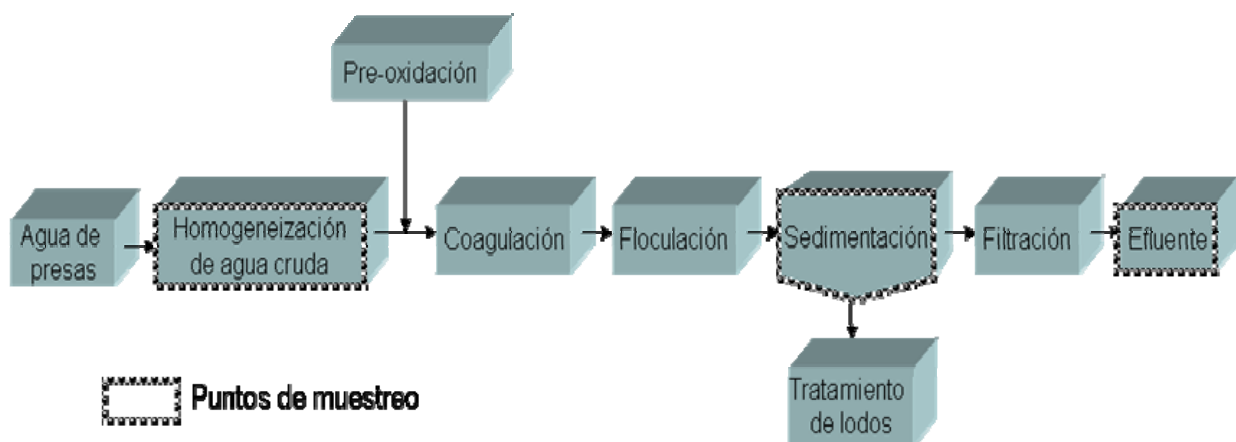


Fig. 3.1 Puntos de muestreo en la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala.

3.1.1.1 Programa de muestreo

Stewart et al. (2004), refieren que la mayor concentración de cianobacterias en los cuerpos de agua se presenta durante el lapso de julio a octubre, razón por la cual el programa de muestreo cubrió de manera especial esos meses. Con el fin de disminuir errores en cada muestreo se consideraron los siguientes aspectos (Tabla 3.1):

- ❖ Los muestreos se realizaron una vez a la semana en los meses de junio a agosto, periodo de mayor florecimiento de cianobacterias en el año. De septiembre a enero la recolección de muestras disminuyó a una vez cada 15 días.
- ❖ La toma de muestras se llevó a cabo el mismo día de la semana y a la misma hora (los miércoles alrededor de las 12 horas).
- ❖ Los puntos de muestreo de la PPLB fueron siempre en la superficie y en los mismos sitios. En los módulos “D” y “E” se hicieron mezclas compuestas.

Tabla 3.1 Programa de muestreo de agua en la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala.

| Periodo | Etapa |
|----------------------------|-------------------------------|
| Junio a agosto de 2006 | Mayor crecimiento |
| Septiembre a enero de 2007 | Después del mayor crecimiento |

3.1.1.2 Muestreo y preservación de muestras

Las muestras, recolectadas por triplicado, se utilizaron para la medición de los parámetros fisicoquímicos, microbiológicos y de los metabolitos de cianobacterias. A continuación se describe la técnica de recolección y preservación de cada parámetro.

Parámetros fisicoquímicos

Los parámetros fisicoquímicos determinados fueron: pH, temperatura, contenido de oxígeno disuelto, color, turbiedad, fosfatos, nitritos, nitratos y sólidos suspendidos totales. Los primeros tres parámetros se midieron *in situ* a lo largo del tren de tratamiento.

Los otros seis referentes al agua cruda y al efluente, se midieron en el laboratorio. Las muestras se recolectaron en frascos ámbar de un litro, posteriormente, fueron llevadas en hieleras al laboratorio

del Instituto de Ingeniería de la UNAM y finalmente se colocaron en un cuarto frío para realizar su análisis al día siguiente.

La precipitación pluvial en la zona de muestreo se obtuvo de los registros estadísticos que el Servicio Meteorológico Nacional (SMN) publica diariamente en su página de Internet (<http://smn.cna.gob.mx>).

Parámetros microbiológicos

Determinación de clorofila-*a*: Las muestras se recolectaron en frascos ámbar de un litro, se llevaron en hieleras al laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM y se conservaron a una temperatura de 4°C, para evitar su descomposición gradual.

Muestreo de organismos: Cada muestra se recolectó por duplicado en frascos ámbar de un litro. En la botella se agregaron 20 mL de formol (J.J Baker CAS, 2106-2) al 36% (fijador de células). Estas muestras fueron llevadas en hieleras al laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM para su observación.

Metabolitos de cianobacterias

Determinación de 2-metilisoborneol (2-MIB) y geosmina (GEO): Se recolectaron muestras de 60 mL, en frascos de vidrio de 100 mL que contenían 15 g de cloruro de sodio (NaCl) y un agitador magnético; los frascos se sellaron con una septa y fueron llevados en hieleras al laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM, para su análisis al día siguiente.

Determinación de anatoxina-*a*, cilindrospermopsina y microcistina: Se recolectaron muestras de 500 mL en frascos ámbar, que fueron llevadas en hieleras al laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM y conservadas en un cuarto frío a 4°C, para realizar al día siguiente su extracción en fase sólida.

3.2 Técnicas analíticas

3.2.1 Parámetros fisicoquímicos

Las técnicas analíticas y los equipos utilizados para cuantificar los parámetros fisicoquímicos determinados en las muestras de agua recolectadas en la PPLB, se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Parámetros fisicoquímicos determinados en muestras de agua.

| Parámetro | Norma estandarizada | Equipo |
|-----------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|
| Color | NMX-AA-045-SCFI-2001 | Espectrofotómetro marca HACHTM modelo DR/20 1 |
| Oxígeno disuelto | NMX-AA-012-SCFI-2001 | MultiLine P4 marca WTW |
| pH | NMX-AA-008-SCFI-2000 | MultiLine P4 marca WTW |
| Temperatura | NMX-AA-007-SCFI-2000 | MultiLine P4 marca WTW |
| Turbiedad | NMX-AA-038-SCFI-2001 | Turbidímetro Merck™ modelo turbiquant |
| Fósforo total | NMX-AA-029-SCFI-2001 | Espectrofotómetro marca Merck™ modelo spectroquant NOVA |
| Nitritos | NMX-AA-099-SCFI-2006 | Espectrofotómetro marca Merck™ modelo spectroquant NOVA |
| Nitratos | NMX-AA-079-SCFI-2001 | Espectrofotómetro marca Merck™ modelo spectroquant NOVA |
| Sólidos suspendidos totales | NMX-AA-034-SCFI-2001 | Sistema de filtración y mufla |

3.2.2 Parámetros microbiológicos

Determinación de clorofila-*a*:

La determinación de clorofila-*a* se realizó con base en la técnica estandarizada propuesta por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés), Método 446 (1997). Esta técnica está constituida por dos etapas: a) extracción y b) cuantificación por método espectrofotométrico. A continuación se describe cada etapa.

a) Extracción de Clorofila-*a*:

Los pigmentos se extraen del concentrado planctónico con acetona acuosa y la absorbancia del extracto se determina con un espectrofotómetro (HACH DR 2010).

Este procedimiento, que se describe a continuación, se realiza con poca luz o sin luz, para evitar procesos de degradación de la clorofila-*a* y se utilizan tubos opacos o protegidos de la luz con papel aluminio.

Procedimiento:

La muestra se recolecta en una botella ámbar y se analiza en un lapso máximo de 24 horas (o bien se almacena refrigerada a una temperatura de 4°C), siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

1. Se homogeneiza la muestra, mediante agitación.
2. Se verifica que los volúmenes de las muestras de agua cruda y del sedimentador entrada sean de 200 mL, y para el agua recolectada en el sedimentador salida y en el efluente sean de 400 mL.
3. Se instala el dispositivo de filtración (Figura 3.2) y se filtra la muestra con filtros (Whatman GF/F 0.7 μm). Después de cada vertido siempre se agita la muestra, dada la gran capacidad de flotación que poseen las cianobacterias.
4. La muestra concentrada en el filtro se puede guardar en refrigeración en papel aluminio durante 3 semanas, siempre que su pH sea igual o mayor a 7.
5. Se corta el filtro y se coloca en un tubo de vidrio cubierto en papel aluminio.
6. Con pipeta graduada se agregan 3 mL de una solución concentrada de acetona (90%, marca Sigma) y 0.2 mL de carbonato de magnesio (0.1 Molar).
7. La muestra se agita en vórtex durante 1 minuto y luego se ajusta el volumen a 10 mL con acetona.
8. La muestra se macera durante 20 horas y se agita cada 3 horas para permitir el máximo contacto entre la acetona y el papel.
9. Se centrifuga el extracto durante 20 minutos en una centrifugadora modelo J-600, marca SOL-BAT a 2500 rpm, en el sobrenadante se obtiene la disolución de clorofila-*a*.



Fig. 3.2 Dispositivo de filtración.

b) Cuantificación de clorofila-*a*

1. Se transfieren 3 mL del sobrenadante de la disolución de clorofila-*a* a una celda de 1 cm de trayectoria óptica.
2. Para calcular la concentración de clorofila-*a* se lee la densidad óptica (DO) del sobrenadante a 664, 647 y 630 nm.

c) Cálculo de la concentración de clorofila-*a* mediante la fórmula siguiente:

$$Ca = 11.85(DO_{664}) - 1.54(DO_{647}) - 0.08(DO_{630})$$

Donde

Ca concentración parcial de clorofila-*a*.

DO_{664, 647 y 630} densidad óptica a 664, 647 y 630 nm, respectivamente.

La determinación de la concentración real del pigmento en el extracto, se calcula con la siguiente expresión:

$$\text{Clorofila} - a = \frac{Ca * VE}{VMF}$$

Donde,

Ca concentración parcial de clorofila-*a* (mg/m³)

VE volumen del extracto (L)

VMF volumen de la muestra filtrada (m³)

Observaciones al microscopio

Las muestras recolectadas en botellas ámbar de un litro y preservadas con 2% de formol, se homogeneizan y se centrifugan durante 10 minutos a 2,500 rpm. Al término de ese tiempo, se toma una alícuota de 5 mL, se coloca en un portaobjetos, se pone un cubreobjetos y se procede a realizar su observación en un microscopio óptico (modelo Laborlux-S) con los objetivos de 10x y 40x. El trabajo de identificación de géneros fue realizado por personal de la planta de tratamiento de agua residual de Ciudad Universitaria, con base en el libro [“Photo Guide to Cyanobacteria Workshop on Biology and Taxonomy of Cyanobacteria \(2005\)”](#).

3.2.3 Metabolitos de cianobacterias

Determinación de 2-MIB y GEO por SPME-GC-MS

En los análisis para identificar y cuantificar los metabolitos causantes de olor y sabor terro-mohoso se utilizaron estándares de 2-metilisoborneol con 98% de pureza, marca Sigma, No. CAS: M3933, y para geosmina con 97% de pureza, marca Sigma, No. CAS: GS908.

La determinación de los metabolitos 2-MIB y GEO, está constituida por dos etapas: a) micro-extracción en fase sólida y b) cuantificación por el método cromatográfico de gases acoplado a espectrometría de masas. Para la cuantificación se aplicaron dos etapas tanto a las muestras de agua recolectadas en la PPLB, como a soluciones estándar diluidas en agua destilada y preparadas para obtener la curva de calibración. Para las curvas de calibración, se prepararon soluciones en agua destilada a 5, 10, 20, 40, 80, 100 y 140 ng/L, y posteriormente se analizaron por microextracción en fase sólida acoplada a cromatografía de gases con detector de espectrómetro de masas (SPME-GC-MS por sus siglas en inglés). El Anexo B.1 presenta los cálculos para la preparación de todas las soluciones utilizadas. A continuación se describe e ilustra (Figura 3.3.) cada etapa.

En la etapa previa a la de micro-extracción en fase sólida, las muestras se recolectaron en frascos de 100 mL con un volumen de muestra de 60 mL, se adicionaron con un embudo 15 g de NaCl (con 99.96% de pureza, marca J. T. Baker) para incrementar la volatilización de los metabolitos y se agrega una barra magnética. Las muestras se taparon para evitar la evaporación de los metabolitos, se trasladaron en hielera y se dejaron en el cuarto frío del laboratorio a una temperatura de 4°C.

Al día siguiente, se realizó la etapa de micro-extracción en fase sólida, en una parrilla de agitación se colocó el frasco de la muestra y se introdujo el inyector, el cual tiene una fibra (Marca Supelco, 57348-U) de 50/30 DVB/CAR/PDMS (2 cm). Para que los dos metabolitos se adsorbieran en la fibra, con posterioridad, se agitó magnéticamente, de manera vigorosa mediante una parrilla de agitación (870 rpm), durante 30 minutos a 60°C.

La desorción se realizó en el cromatógrafo de gases al momento de inyectar, durante 5 minutos en modo *splitless* a una temperatura de 250°C; éste es un tipo de inyección de muestras en cromatografía de gases, apropiado para el análisis de trazas (Harris, 2001). La descripción de la técnica se ilustra en la Figura 3.3 y los parámetros de operación del cromatógrafo de gases se muestran en la Tabla 3.3.

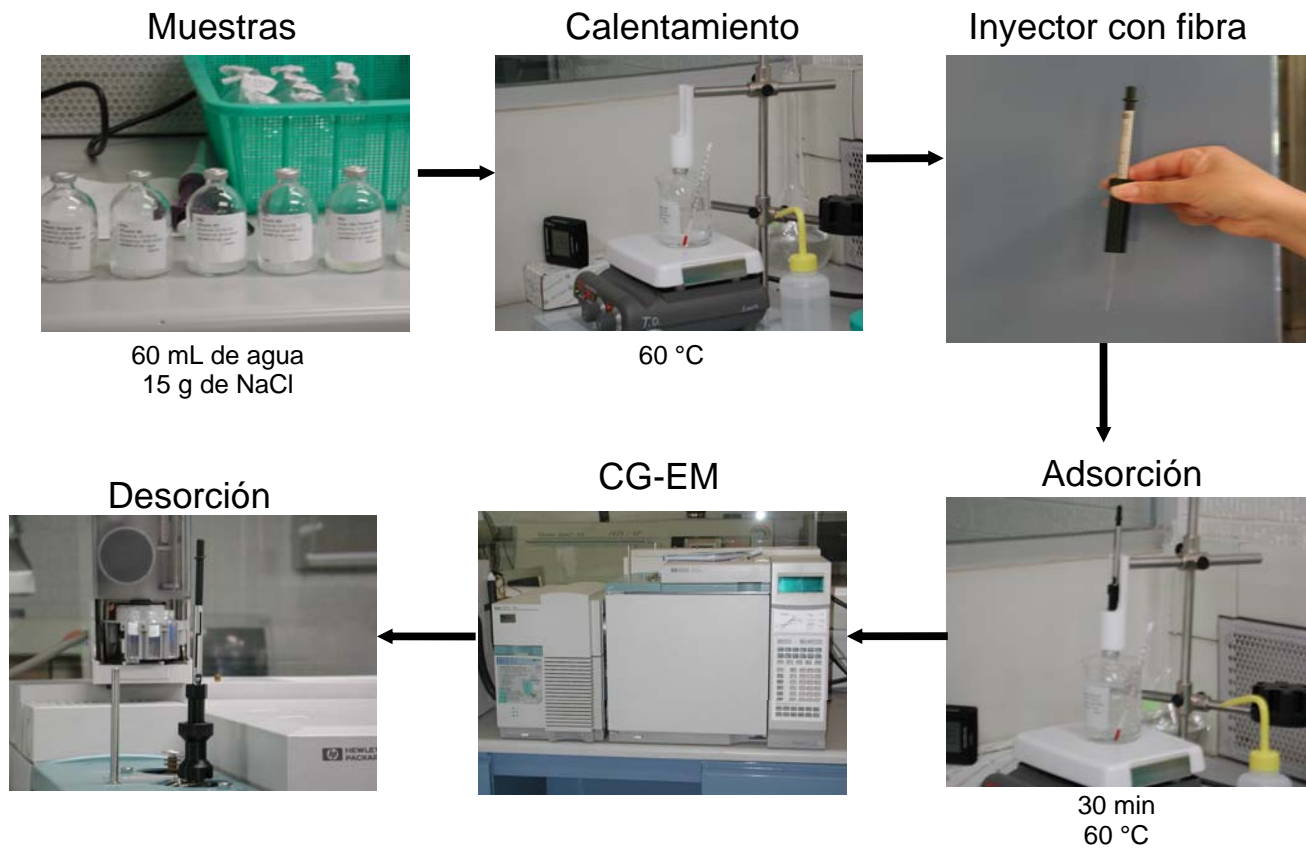


Fig. 3.3 Diagrama fotográfico del proceso de micro-extracción de 2-metilisoborneol y geosmina en fase sólida.

Tabla 3.3 Parámetros de operación de los métodos de micro-extracción en fase sólida y de cromatografía de gases-espectrometría de masas utilizados para cuantificar 2-metilisoborneol y geosmina en agua (Klaúsen, 2005).

| Parámetros | Valores |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>MÉTODO: SPME</i> | |
| Volumen de muestra acuosa | 60 mL (viales de 100 mL) |
| Características de la fibra | 50/30 DVS/CAR/PDMS (2 cm), marca Supelco |
| Condiciones de la microextracción | 30 minutos, muestras en baño de agua a 60°C, 15g de NaCl, agitación 870 rpm agitadores magnéticos medida 1"X 5/16" |
| Desorción | 5 minutos a 250°C |
| <i>MÉTODO: CROMATOGRAFÍA DE GASES</i> | |
| Cromatógrafo de gases | Marca Agilent, modelo 6890 |
| Temperatura de entrada | 250°C |
| Temperatura del detector de masas | 280°C |
| Gas acarreador | Helio (ultra alta pureza) |
| Columna capilar | HP5-MS (30m long. x 0.25mm i.d. x 0.25 m film) |
| Modo de inyección | Desorción SPME |
| Inserto de vidrio para el inyector | Splitless para SPME Supelco Cal. 26375 |
| Presión | 16.46 psi |
| Flujo | 2 mL/min |
| Velocidad promedio | 51 cm/s |
| Salida del inyector | 1.3 mL/minuto a 2.00 minutos |
| Perfiles de temperatura | <p>El perfil de temperatura comienza a 45°C y se mantiene constante durante 3 minutos. Luego, se calienta a 30°C en 1 minuto. Después, se calienta a 250°C en 3 minutos. Se mantiene a 250°C durante un tiempo no especificado. Luego, se calienta a 100°C en 1 minuto. Finalmente, se calienta a 300°C en 2 minutos.</p> |
| <i>MÉTODO: ESPECTROMETRÍA DE MASAS</i> | |
| Espectrómetro de masas | Marca Agilent, modelo 5973 |
| Tune | Autotune |
| EMV | 70eV |
| Modo de detección | Ión específico (SIM) |
| Ión específico de 2-MIB y GEO | 95 y 112 m/z, respectivamente |
| Tiempos de Retención | 2-metilisoborneol (6.79 minutos) y geosmina (8.06 minutos) |

Determinación de cianotoxinas por SPE-HPLC con detector de arreglo de fotodiodos.

La anatoxina-a, cilindrospermopsina y microcistina, son metabolitos de tipo neurotóxico, hepatotóxico-citotóxico y hepatotóxico, respectivamente; su determinación se realizó en dos etapas: a) extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) y b) cuantificación por cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC por sus siglas en inglés) con detector de fotodiodos. Las etapas se aplicaron, tanto a las muestras de agua recolectadas en la PPLB como a las preparadas en agua destilada, para obtener la curva de calibración correspondiente para cuantificar las cianotoxinas.

Para las curvas de calibración de anatoxina-a y cilindrospermopsina se prepararon soluciones de 4.5, 9, 15, 19, 40, 80 y 190 $\mu\text{g/L}$, y para microcistina de 4.5, 9, 15, 19, 40, 60, 70, 80 y 190 $\mu\text{g/L}$, sin extracción SPE (con factor de concentración de 500) en metanol y se prepararon las mismas concentraciones con extracción en fase sólida en agua destilada; se analizaron después en HPLC. El Anexo B.2 presenta los cálculos para la preparación de todas las soluciones utilizadas.

Previo a la extracción de las aguas naturales contenidas en las botellas ámbar de un litro se efectuó una filtración rápida para remover sólidos que puedan provocar la obstrucción del cartucho. A continuación se describe cada etapa de la técnica de extracción en fase sólida, realizada con base en el método propuesto por [Gómez \(1999\)](#).

a) Extracción en fase sólida (SPE).

A una alícuota de 500 mL de agua se le aplicó una SPE, usando como fase sólida un cartucho de extracción de 5 g de C_{18} (Marca Strata, 33 μm , 500 mg/6mL 8B-S100-HCH). La extracción en fase sólida se realizó mediante un acondicionamiento previo de la fase (etapa 1). Posteriormente, se prosiguió con una extracción o adsorción (etapa 2) de las cianotoxinas. Una vez extraídas las se desorbieron (etapa 3) y se obtuvo un extracto que se evaporó mediante un rotavapor (Marca Heidolph Instruments Laborota 4011-digital), finalmente se analizó por cromatografía líquida.

Las etapas anteriores que constituyen el procedimiento de extracción de las cianotoxinas con cartuchos de C_{18} y la cuantificación por cromatografía líquida, se ilustran en la Figura 3.4 y se describen con detalle a continuación:

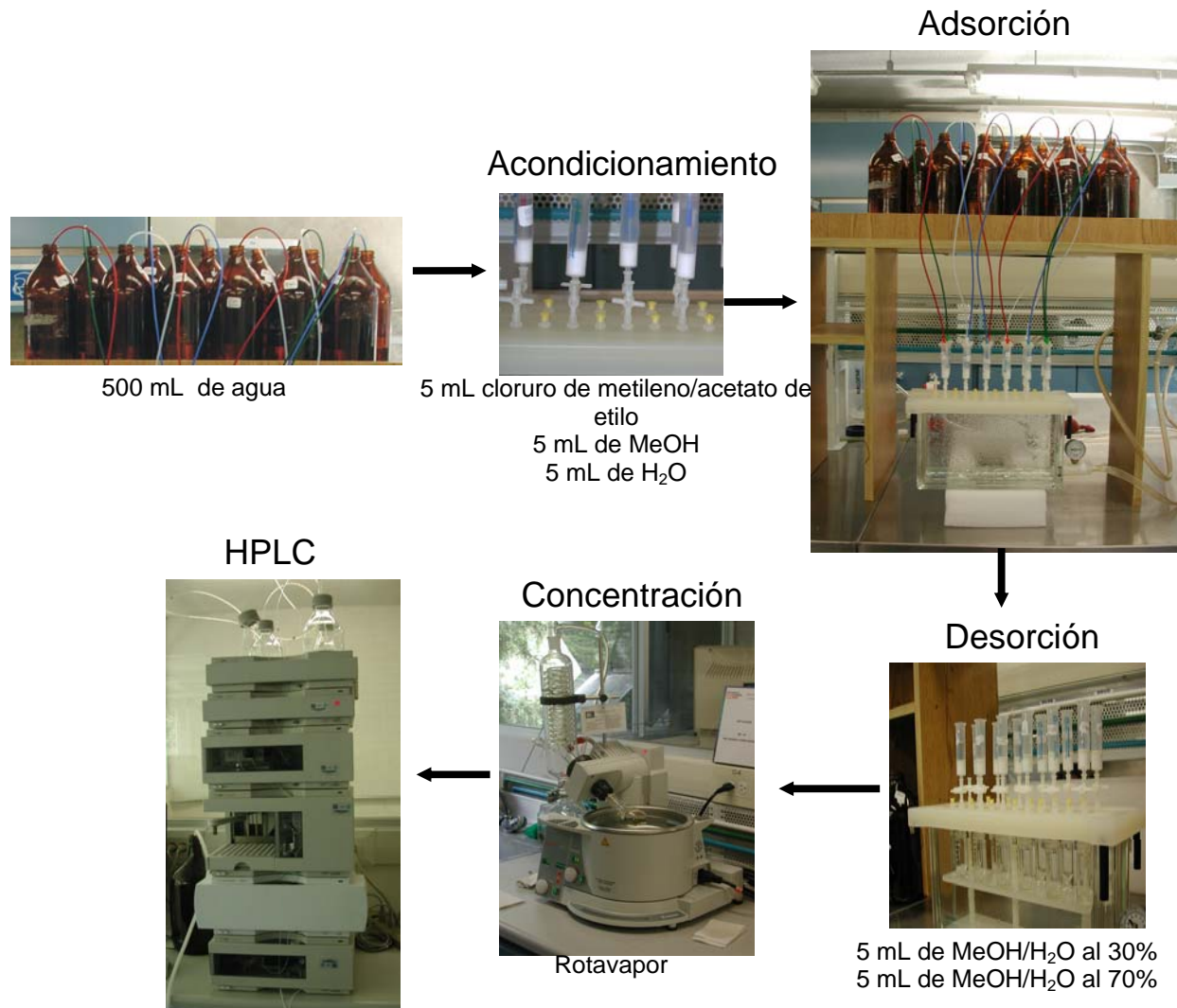


Fig. 3.4 Diagrama fotográfico de la técnica de extracción de cianotoxinas en fase sólida.

Acondicionamiento del cartucho de extracción

1. Se instalan el sistema de extracción en fase sólida y las botellas de las muestras.
2. Se coloca el cartucho de extracción en fase sólida en el sistema de extracción.
3. Se agregan en el cartucho, 5 mL de una mezcla 1:1 (v/v) de cloruro de metileno-(J.J. Baker, grado HPLC, CAS 9315-68) acetato de etilo (J.J. Baker, grado ACS, CAS 76-05-1).
4. Se agregan nuevamente 5 mL de metanol (J.J Baker grado HPLC, CAS 9093-03).
5. Finalmente se agregan 5 mL de agua (es muy importante evitar que el cartucho se seque, a partir de este momento y hasta que la muestra haya sido extraída totalmente).

Adsorción de cianotoxinas

6. Se conecta la tubería para filtrar 500 mL de muestra a través del cartucho, con un vacío tal que permita un flujo de aproximadamente 0.5-1 mL/minuto.
7. Se suspende el vacío cuando queda una película delgada de líquido sobre la superficie del cartucho (aprox. 1 mm).

Desorción de cianotoxinas

8. Se coloca un tubo de ensayo en una gradilla dentro del equipo de extracción.
9. Se agregan al cartucho 5 mL de una mezcla de metanol-agua al 30%, para eliminar el material menos polar.
10. Se eluye después con 5 mL de una mezcla de metanol-agua al 70%.
11. Se hace una evaporación con un rotavapor, para tener un volumen final de 1 mL.

Cuantificación de cianotoxinas por HPLC-detector fotodiodos

1. El análisis y cuantificación del extracto se realiza mediante el método de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), con detector de arreglos de fotodiodos.
2. Se utilizaron estándares de fumarato de anatoxina-a (marca A.G. Scientific, Inc., pureza de 95%, CAS A-1065), cilindrospermopsina (marca Abraxis, pureza de 95%) y microcistina-LR (marca Sigma, pureza 95%, No. CAS 101043-37-2).

El cromatógrafo empleado para el análisis de cianotoxinas, es un equipo marca Agilent, modelo 1100, que consta de una bomba cuaternaria, inyector automático y detector de fotodiodos, y una columna marca Capcell Pak 5u C₁₈ SG 300 S5 (4.6 mm i.d. x 150 mm).

Condiciones de operación de cromatografía líquida de alto rendimiento: Para las tres cianotoxinas el flujo fue de 1.0 mL/minuto y el volumen de inyección de 40 µL. La Tabla 3.4 presenta las condiciones cromatográficas para la cuantificación de las cianotoxinas. Es importante mencionar que se consultaron y evaluaron diversos métodos para cuantificar anatoxina-a (8 métodos), cilindrospermopsina (12 métodos) y microcistina (16 métodos). Ver Anexo B.3.

Tabla 3.4 Condiciones cromatográficas para cuantificación de cianotoxinas.

| Cianotoxina | Anatoxina-a (Gugger et al., 2005) | Cilindrospermopsina (Metcalf et al., 2002) | Microcistina (Zhang et al., 2004) |
|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|
| Fase móvil | Metanol-TFA al 0.05% | 50% Metanol-50%Agua | Acetonitrilo-TFA al 0.01% |
| Gradiente | 0-50% de metanol lineal | Isocrático | 0-100% lineal |
| Longitud de onda | 227 nm | 262 nm | 238 nm |
| Tiempo de retención | 9.164 minutos | 2.164 minutos | 9.454 minutos |
| Tiempo de corrida | 30 minutos | 5 minutos | 15 minutos |

Acetonitrilo marca Burdick y Jackson, grado HPLC, CAS AH015-4.

Ácido trifluoroacético (TFA) marca Aldrich, grado HPLC, CAS 76-05-1.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en el periodo de muestreo, del 7 junio de 2006 al 31 enero de 2007, a lo largo del tren de tratamiento de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, relativos a las características fisicoquímicas (indicadoras de desarrollo de cianobacterias), microbiológicas y a los metabolitos de cianobacterias, se presentan a continuación:

4.1 Parámetros fisicoquímicos

La precipitación pluvial registrada en la zona de localización de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, puede influir en los resultados de las propiedades fisicoquímicas y microbiológicas determinadas en el agua cruda y en el agua tratada en esa instalación, al presentarse efectos de dilución o re-suspensión de sedimentos en el agua de las fuentes de abastecimiento. Debido a lo anterior, se consideró adecuado registrar los valores semanales promedio de ese parámetro durante el periodo de muestreo. La Figura 4.1 presenta los valores de la precipitación para el sitio de estudio, a lo largo del periodo de muestreo, registrados por la estación meteorológica correspondiente de la CNA (<http://smn.cna.gob.mx>).

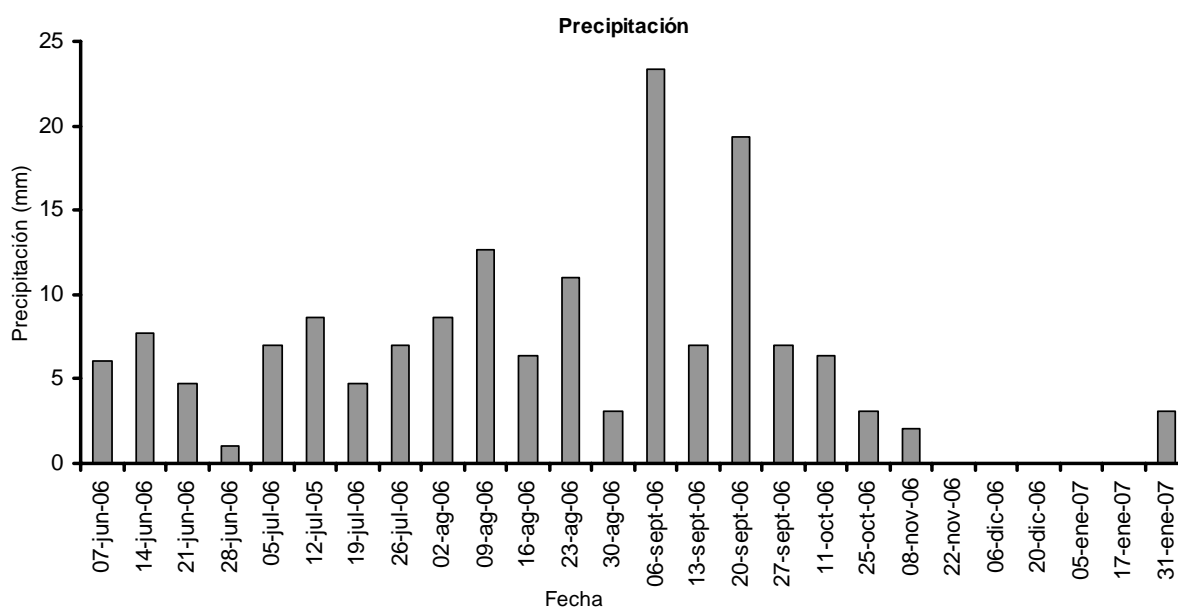


Fig. 4.1 Precipitación para la zona de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala, a lo largo del periodo de muestreo (<http://smn.cna.gob.mx>).

Las precipitaciones mínimas (0.05 mm) se verificaron durante el periodo comprendido entre el 22/11/06 y el 17/01/07 y la máxima (23.33 mm) se presentó el 6/09/06; el promedio de 26

registros fue de 6.16 mm. En noviembre, la precipitación disminuyó significativamente, debido al fin del ciclo de lluvias.

Por otra parte, las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 muestran los resultados de los tres parámetros fisicoquímicos (temperatura, pH y oxígeno disuelto) medidos en campo, para el agua cruda, el agua de la entrada y el agua de la salida del sedimentador, así como en el efluente final de la PPLB. Los valores numéricos de estos parámetros se encuentran en el Anexo C.1.

El intervalo de temperatura osciló entre 16 y 26°C, para todas las muestras de agua recolectadas en el periodo de muestreo (Figura 4.2); en particular, un valor de este parámetro en el agua cruda entre 20 y 25°C es ideal para el desarrollo de cianobacterias. El valor del pH registró un promedio de 7.04 en 22 muestras (Figura 4.3), que es favorable para el desarrollo de cianobacterias; sin embargo, es importante mencionar que este valor promedio estuvo dentro del límite requerido por los Criterios Ecológicos para fuentes de abastecimiento y por la NOM-127-SSA1-1994 para agua potable. En cuanto a la concentración del oxígeno disuelto (4 mg/L), que es un indicador indirecto del estado eutrófico (Figura 4.4), se mantuvo en promedio por debajo del criterio ecológico para abastecimiento de agua potable, en los meses de junio a inicios de agosto, lo que podría significar que en este periodo se presentó un florecimiento de algas; a principios de agosto y hasta enero, la concentración de oxígeno rebasó el valor de 4 mg/L (excepto el 31/01/07), ello indicaría posiblemente que se tuvo un estado eutrófico de las presas que alimentan la PPLB.

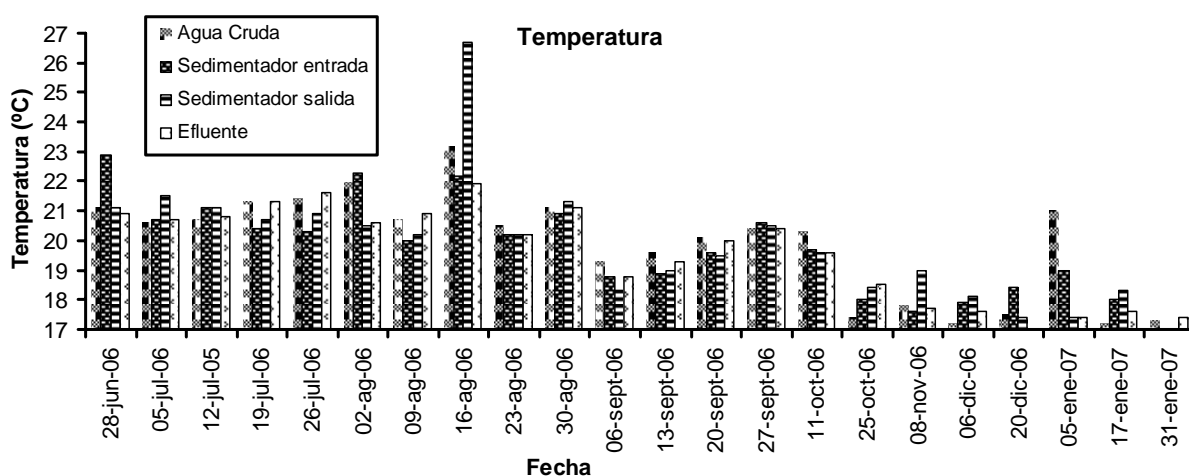


Fig. 4.2 Valores de temperatura registrados en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

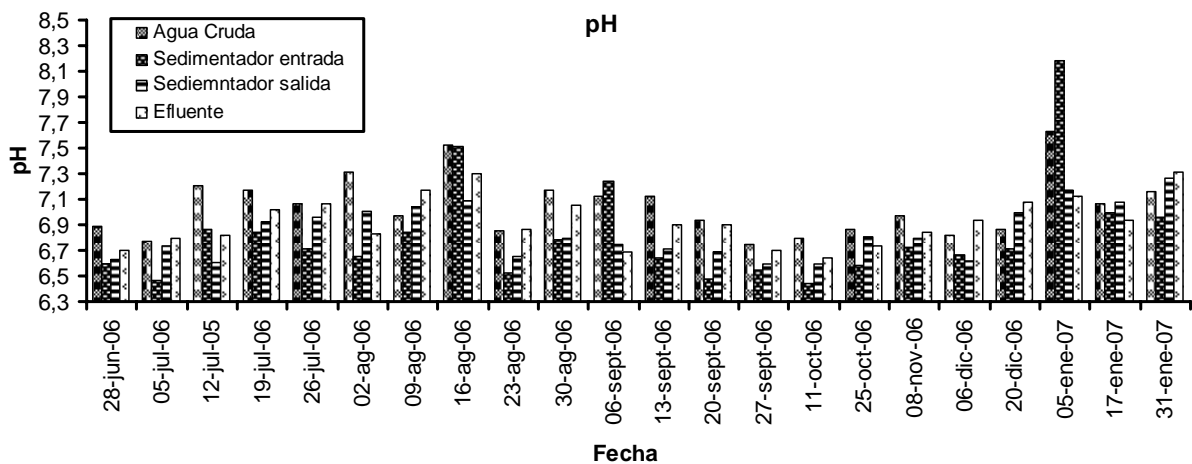


Fig. 4.3 Valores de pH registrados en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

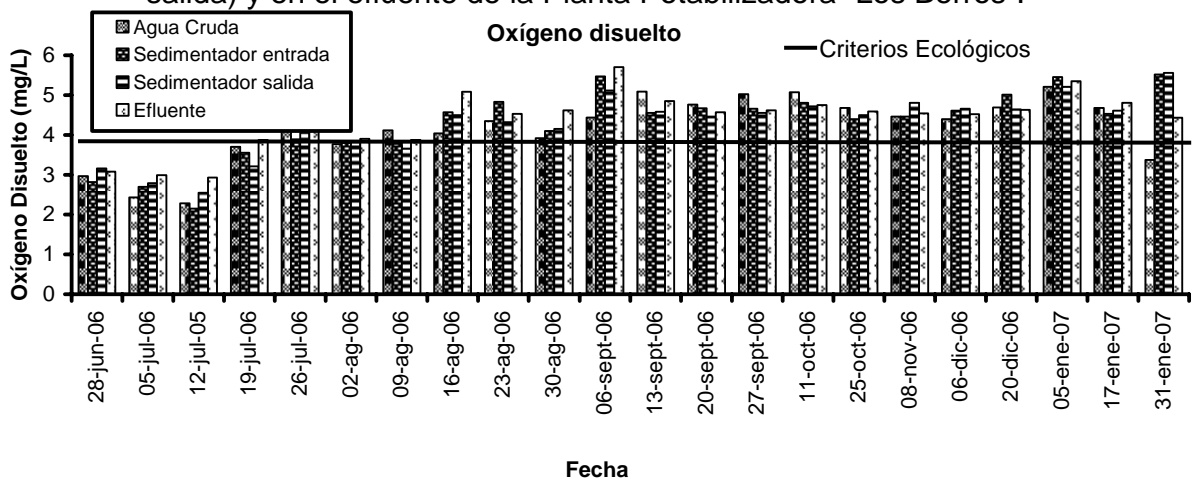


Fig. 4.4 Valores de oxígeno disuelto registrados en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

Las Figuras 4.5 a 4.10 muestran los resultados obtenidos en laboratorio para el agua cruda y el agua tratada de la PPLB, de los parámetros fisicoquímicos: turbiedad, sólidos suspendidos totales, color y nutrientes: fosfatos, nitritos y nitratos. Los valores específicos de estos parámetros se presentan en el Anexo C.1.

En los días de menor precipitación (junio a inicios de agosto y de noviembre a enero) se registraron en el agua cruda, los valores más bajos de turbiedad (Figura 4.5) y de sólidos suspendidos (Figura 4.6). Lo anterior, asociado a la alta intensidad de luz solar de esos meses pudo favorecer una mayor captación de la luz por el fitoplancton, es decir, estas condiciones posibilitaron un mayor desarrollo de cianobacterias en las fuentes de abastecimiento.

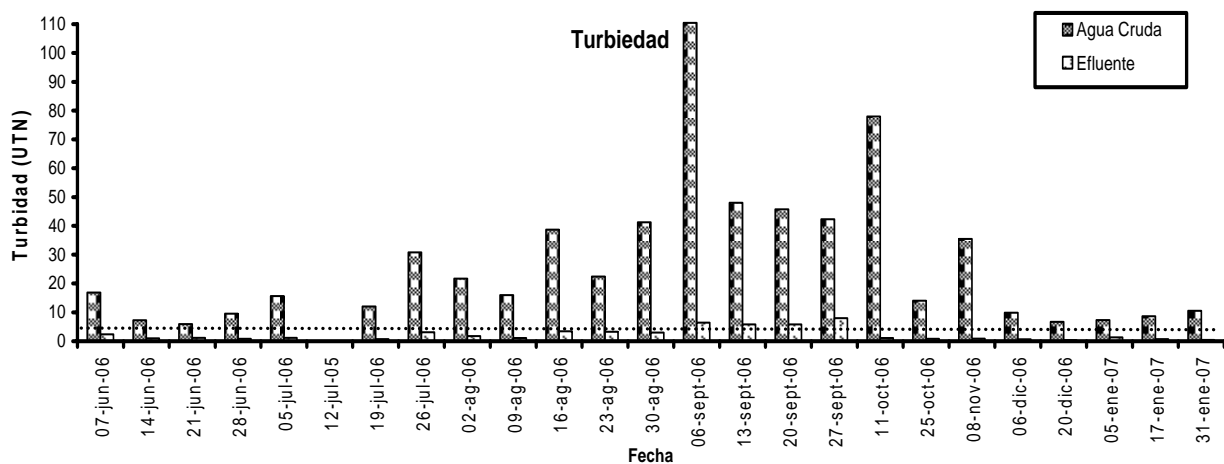


Fig. 4.5 Valores de turbiedad registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

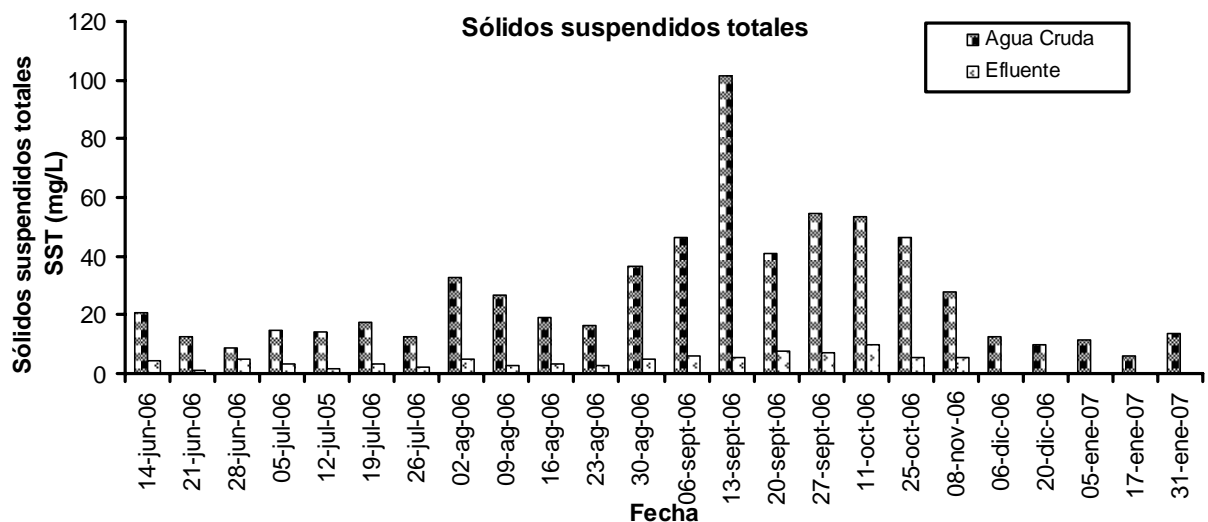


Fig. 4.6 Valores de sólidos suspendidos totales registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

Los valores de turbiedad y sólidos suspendidos totales aumentaron en la época de lluvia del periodo de estudio (mediados de agosto a noviembre). El día en que se registró la mayor turbiedad corresponde a la fecha de mayor precipitación. Entre el 6/09/06 y el 11/10/06, la turbiedad fue tan elevada en el agua cruda, que en el efluente los residuales de este parámetro superaron el valor establecido por la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites- permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Los mayores niveles de sólidos suspendidos totales también se presentaron de finales de agosto a principios de noviembre.

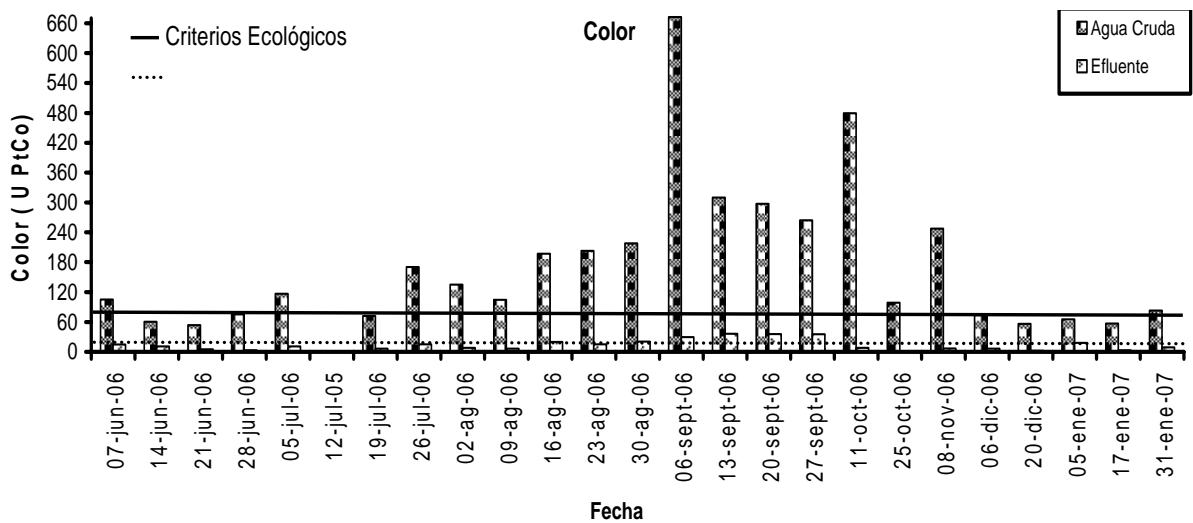


Fig. 4.7 Valores de color registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

El color del agua cruda para más del 90% de las muestras (Figura 4.7), durante todo el periodo de muestreo estuvo muy por encima del valor límite propuesto por los criterios ecológicos para fuentes de abastecimiento de agua [(75 Unidades Platino-Cobalto (U Pt-Co)]. En particular, el color aumentó de manera muy significativa en la época de mayor precipitación, debido probablemente, a una re-suspensión de sedimentos, como se puede constatar en los valores de turbiedad y sólidos suspendidos totales. Al igual que para la turbiedad, se observó que entre el 6/09/06 y el 11/10/06, los registros del color en el efluente rebasaron el límite establecido para este parámetro (20 U Pt-Co) por la norma mexicana para agua potable (NOM-127-SSA1-1994).

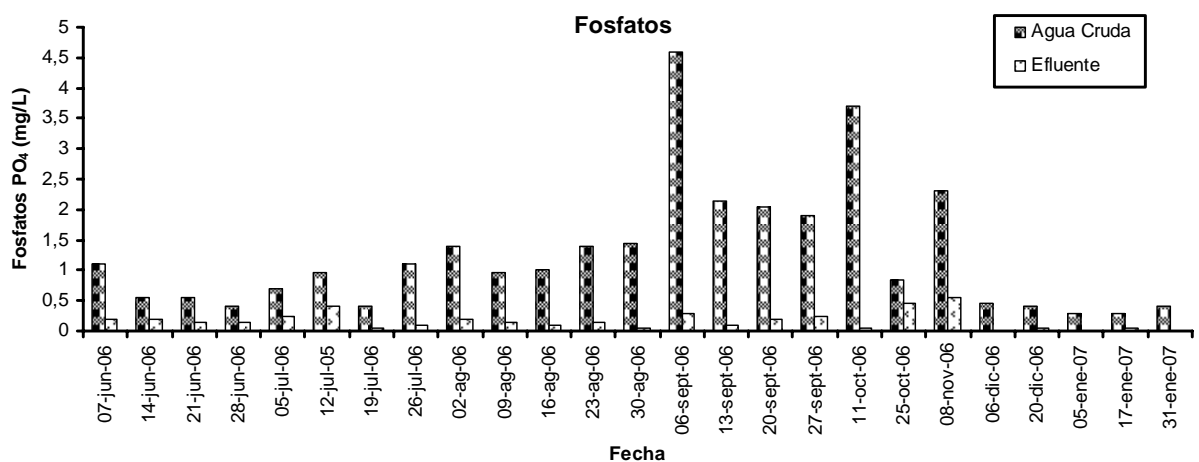


Fig. 4.8 Valores de fosfatos registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

La concentración de fosfatos (Figura 4.8) en el agua cruda, a lo largo del periodo de muestreo, presenta un comportamiento similar al registrado para turbiedad, sólidos suspendidos totales y color; los valores que registran los parámetros relativos a los nutrientes, están vinculados con la temporada de lluvia y sequía.

Los fosfatos registraron en 25 muestras de agua cruda, valores promedio, mínimo y máximo de 1.25, 0.3 y 4.6 mg/L, respectivamente. Los valores más bajos de concentración se presentaron durante los meses de junio y diciembre de 2006 y enero de 2007, sin embargo, durante el periodo de muestreo, rebasó el 0.01 mg/L que favorece el desarrollo abundante o predominancia de cianobacterias.

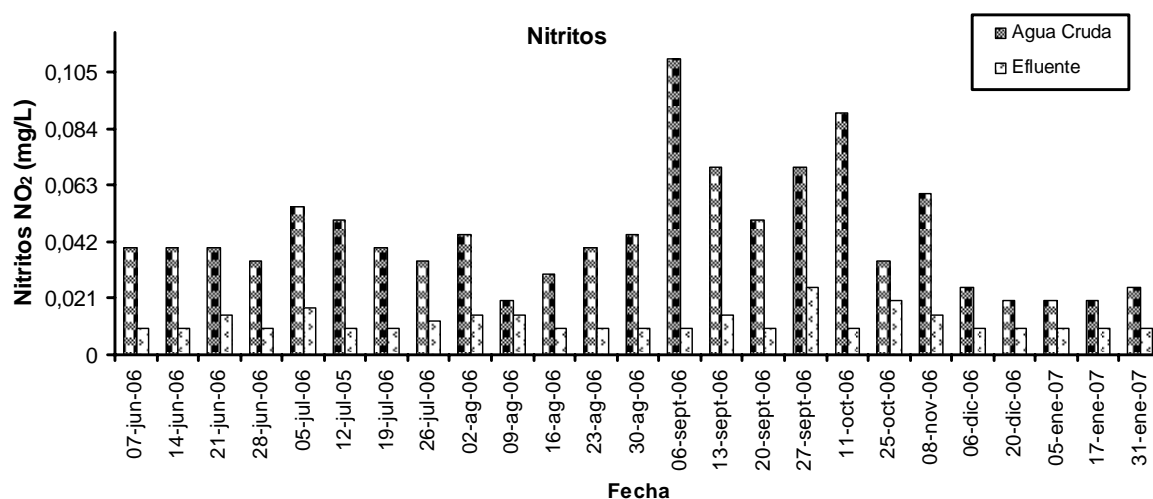


Fig. 4.9 Valores de nitritos registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

La concentración de nitritos (Figura 4.9) en el agua cruda presentó un comportamiento relativamente estable durante el muestreo; con excepción de los valores correspondientes al periodo del 6 de septiembre al 11 de octubre, en el que la concentración alcanza un valor de 0.11mg/L. En el agua cruda, para 25 muestras, los valores promedio, mínimo y máximo, de nitritos fueron, 0.04, 0.02 y 0.11 mg/L, respectivamente. Sin embargo, las concentraciones de este ión en el efluente se mantuvieron dentro del valor propuesto por la norma NOM-127-SSA1-1994 para agua potable; los valores promedio, mínimo y máximo de nitritos fueron de 0.01, 0.01 y 0.025 mg/L, respectivamente.

La concentración de nitratos (Figura 4.10) a lo largo de todo el periodo de muestreo, tanto en el agua cruda como el efluente, estuvo significativamente por debajo de lo señalado en la NOM-

127-SSA1-1994 (50 mg NO₃⁻/L). En efecto, el valor máximo registrado para la concentración de nitratos para el agua cruda fue de 0.95 mg/L y de 0.7 mg/L para el efluente. El promedio de 22 muestras se situó en 0.46 mg/L para el agua cruda y 0.26 mg/L para el efluente.

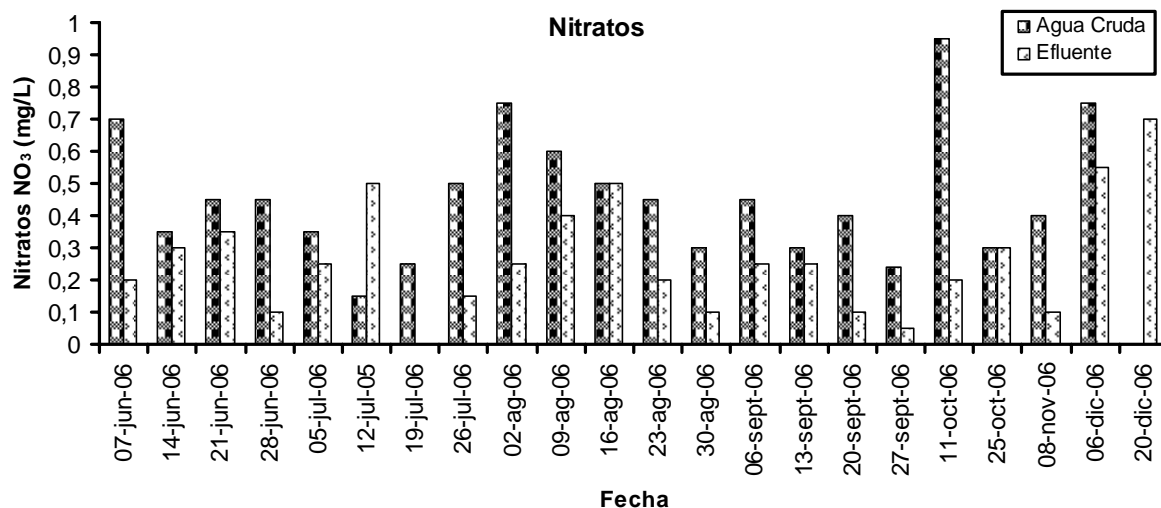


Fig. 4.10 Valores de nitratos registrados en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

Al igual que se observó con los valores de fosfatos, las concentraciones de nitrógeno soluble (nitritos y nitratos) presentadas en todo el periodo de muestreo, favorecen el desarrollo abundante o predominancia de cianobacterias (0.1 mg/L), debido a que estos microorganismos son capaces de fijar el nitrógeno atmosférico.

4.2 Parámetros microbiológicos

Los parámetros microbiológicos determinados en este estudio fueron la concentración de clorofila-*a* y la abundancia relativa de cianobacterias.

Determinación de clorofila-*a*

La concentración de clorofila-*a* es un parámetro indirecto del contenido de cianobacterias, debido a que este compuesto se encuentra presente en el fitoplancton de un cuerpo de agua. Sin embargo, es un parámetro guía de la calidad del agua cruda para abastecimiento de plantas potabilizadoras respecto a cianobacterias (WHO, 1998). Las concentraciones de clorofila-*a* registradas a lo largo del periodo de estudio (junio de 2006-enero de 2007) en el agua cruda, en la entrada y en la salida del sedimentador, así como en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, se muestran

en la Figura 4.11; en el agua cruda, el valor máximo registrado para este parámetro fue de 17.45 $\mu\text{g/L}$ (el día 28 de junio) y el mínimo de 0.25 $\mu\text{g/L}$ (el día 27 de septiembre), con un valor promedio para 24 muestras de 3.28 $\mu\text{g/L}$. En los años de 1998 y 2005, los valores reportados para clorofila-*a* en el agua cruda fueron 32.2 y 37.2 $\mu\text{g/L}$, respectivamente (Anexo C.2).

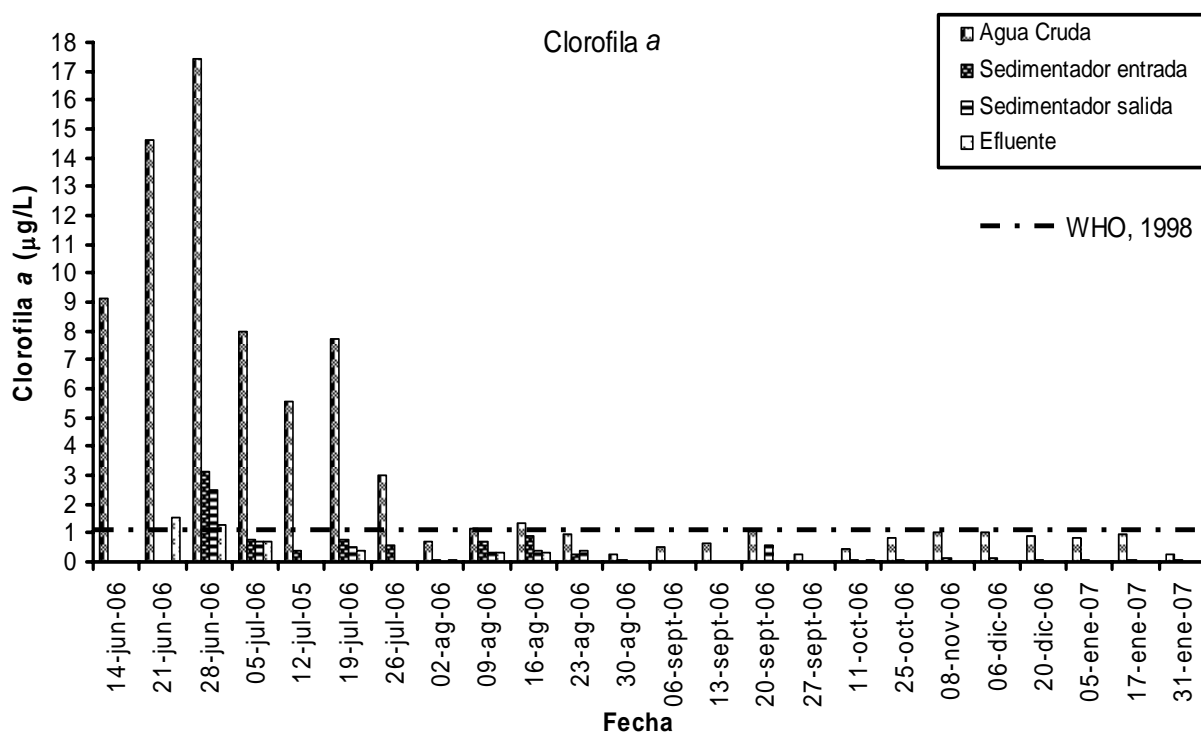


Fig. 4.11 Concentración de clorofila-*a* registrada en el agua cruda, en el sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

Durante el periodo de estudio, las concentraciones de clorofila-*a* en el agua cruda estuvieron por debajo del criterio para el Nivel 2 ($<50 \mu\text{g/L}$), establecido por la OMS para fuentes de abastecimiento de agua potable. Sin embargo, debido a que la mitad de las concentraciones superaron el Nivel 1 ($<1 \mu\text{g/L}$), se debieron aplicar las siguientes acciones: 1.) aplicar un tratamiento, ya que se observan tendencias a un incremento de cianobacterias para mantener un número moderado. 2) hacer pruebas de toxinas, particularmente si predominan las especies tóxicas, y 3) contabilizar semanalmente la cantidad de cianobacterias y emitir informes al público.

La primera medida se aplicó en la Planta Potabilizadora “Los Berros”, cuyo tren de tratamiento convencional permitió remover, de manera muy eficiente, las cianobacterias que son parte del fitoplancton. En efecto, los valores residuales de clorofila-*a* detectados a lo largo del tren de tratamiento y en el efluente, durante todo el tiempo de muestreo presentado en este informe, oscilaron entre 0.00 y 0.69 µg/L, con un promedio de 0.25 µg/L, nivel significativamente menor a 1 µg/L, excepto para los días 21 y 28 de junio de 2006 en que los valores alcanzaron niveles de 1.55 µg/L y 1.30 µg/L, respectivamente.

Con base en los valores registrados en el agua cruda para clorofila-*a* y para los nutrientes, se podría establecer *a priori* que en los meses de junio y julio se pudo haber presentado un *bloom* en el (los) principal(es) embalse(s) que abastece(n) a la PPLB. Estos indicios fueron verificados a través de los resultados de medición de la abundancia relativa de cianobacterias y, principalmente, con base en las determinaciones de metabolitos que se presentan a continuación.

Observaciones al microscopio óptico

Las Figuras 4.12 a 4.17 muestran la abundancia relativa de las diferentes cianobacterias identificadas durante los meses de junio a enero del periodo de muestreo. Los tres géneros más abundantes de cianobacterias observadas en el agua cruda de la PPLB, en orden decreciente fueron: a) *Cylindrospermopsis sp.* (51.65%), b) *Anabaena spp.* (18.92%), y c) *Aphanizomenon sp.* (14.46%); y en el efluente a) *Cylindrospermopsis sp.* (48.83%), b) *Aphanizomenon sp.* (16.04%), y c) *Anabaena spp.* (6.76%). Estas cianobacterias son productoras principalmente de GEO y 2-MIB, pero también producen toxinas como la anatoxina-a, microcistina y la cilindrospermopsina. (Anexo C.2).

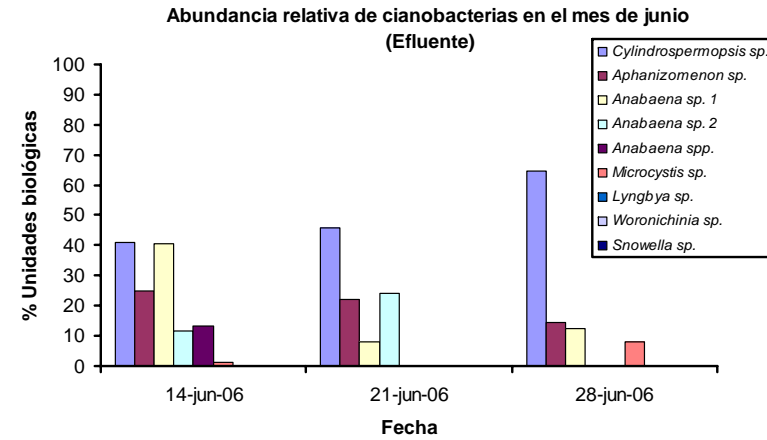
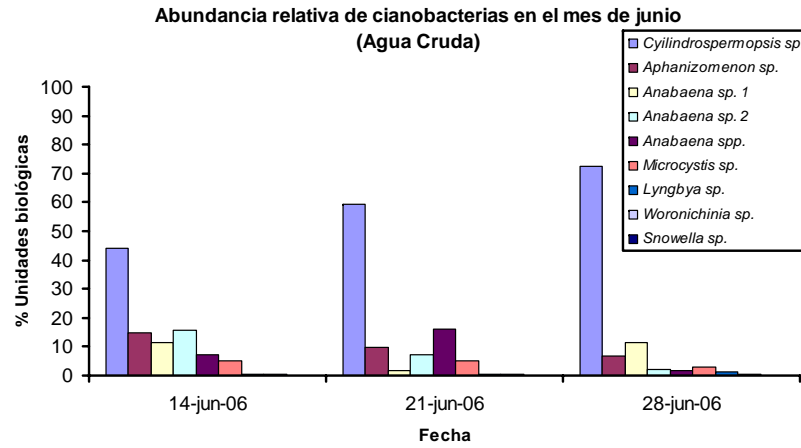


Fig. 4.12 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en el mes de junio de 2006.

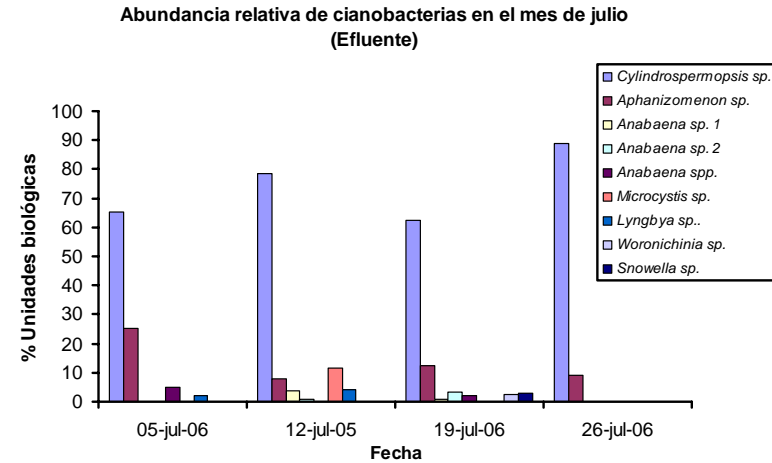
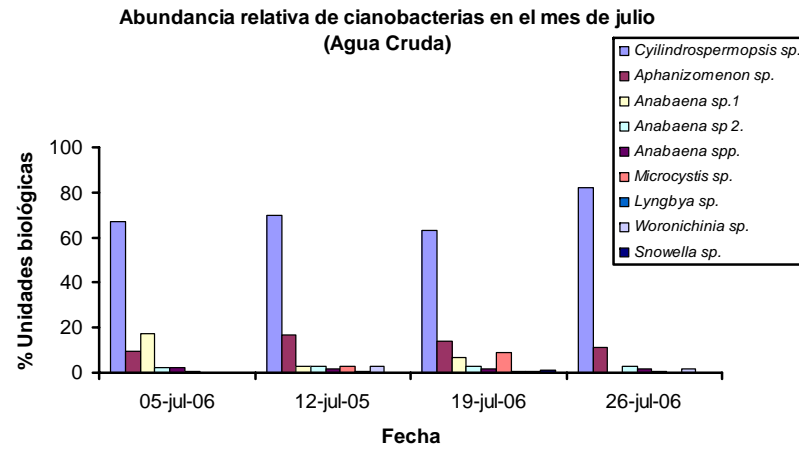


Fig. 4.13 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en el mes de julio de 2006.

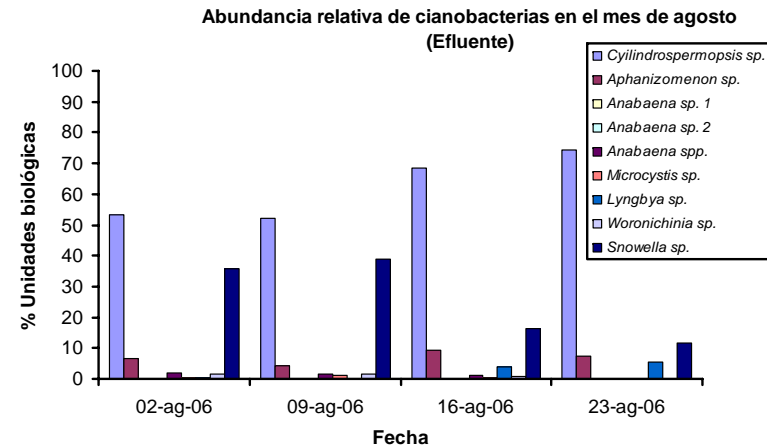
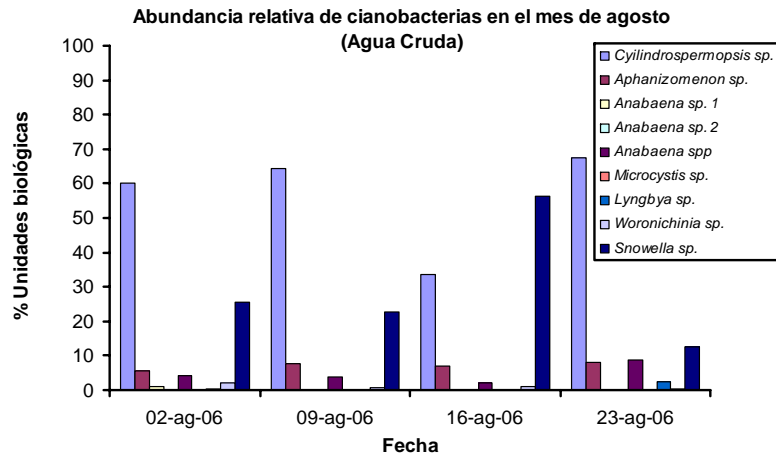


Fig. 4.14 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en el mes de agosto de 2006.

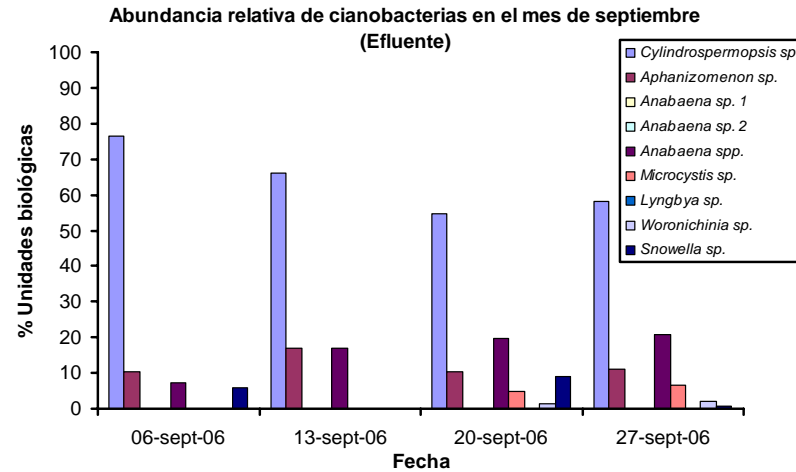
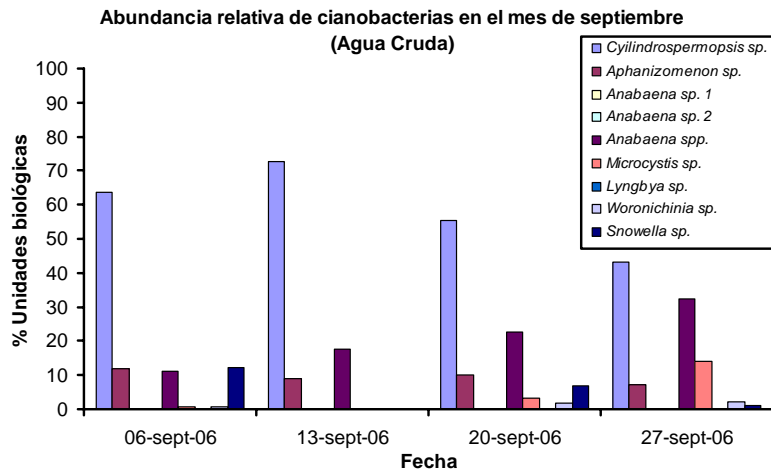


Fig. 4.15 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en el mes de septiembre de 2006.

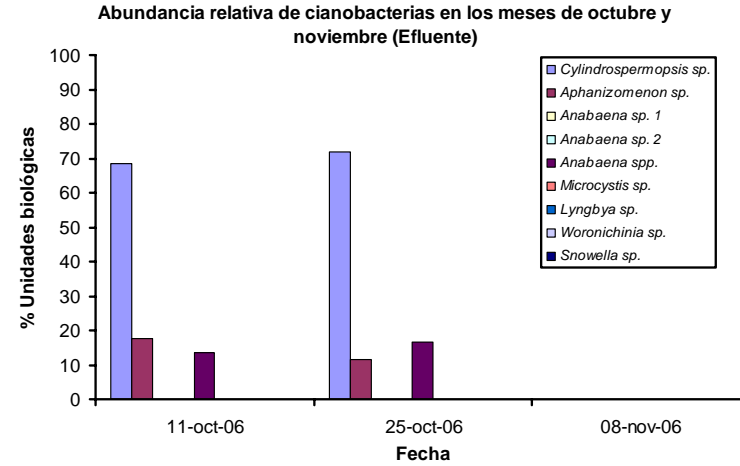
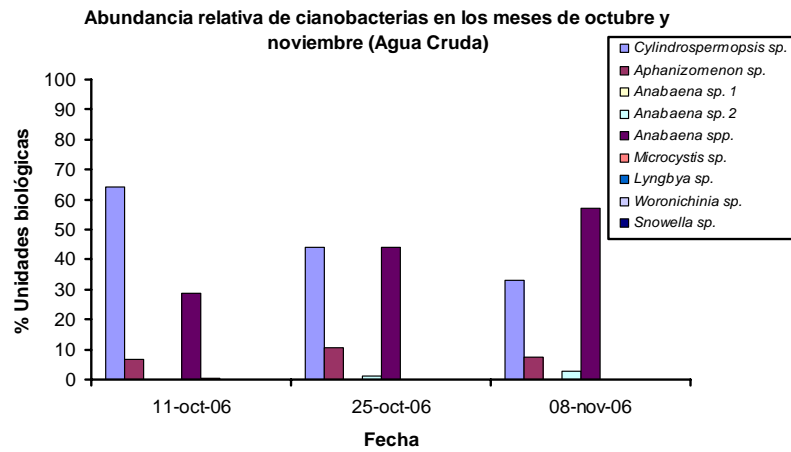


Fig. 4.16 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en los meses de octubre y noviembre de 2006.

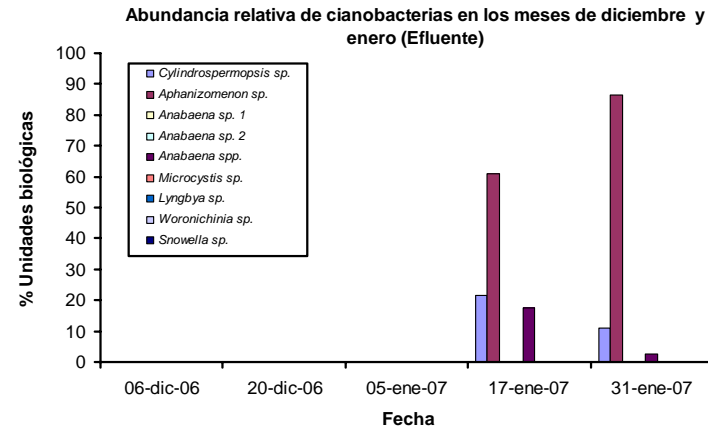
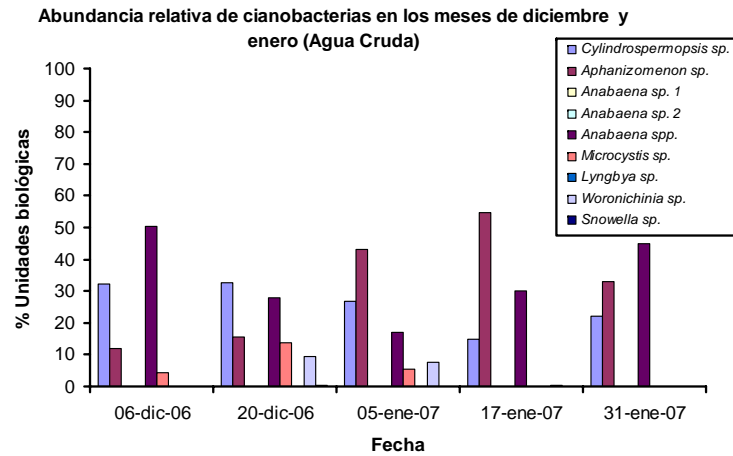


Fig. 4.17 Abundancia relativa de cianobacterias identificadas en el agua cruda y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, en los meses de diciembre de 2006 y de enero de 2007.

Con base en la identificación de las tres cianobacterias con mayor presencia, se estimó *a priori* que sus metabolitos producidos se encontrarían de manera más abundante en el agua de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, del Sistema Cutzamala. Con estos indicios se realizaron análisis para identificar y cuantificar cinco metabolitos de cianobacterias y evaluar su remoción mediante el tren de tratamiento instalado en la Planta Potabilizadora “Los Berros”. Las microfotografías de las cianobacterias detectadas se muestran en el Anexo C.2 en la Tabla C.2d.

4.3 Metabolitos de cianobacterias

Determinación de 2-metilisoborneol (2-MIB) y geosmina (GEO)

Las Figuras 4.18 y 4.19 presentan, respectivamente, las concentraciones de 2-MIB y GEO determinadas en el agua cruda y en el agua tratada en la Planta Potabilizadora “Los Berros”. Al igual que como sucedió con la concentración de clorofila-*a*, los mayores niveles de concentración de 2-metilisoborneol (2-MIB) y geosmina (GEO) se registraron en el mes de julio y se observó una disminución a partir de agosto. El Anexo C.3 presenta los valores específicos, el cromatograma y la curva de calibración de 2-MIB y GEO.

En efecto, *Anabaena* y *Aphanizomenon*, son dos cianobacterias productoras de geosmina (Baudin et al., 2006) y corresponden al segundo y al tercero de los géneros más abundantes detectados en el agua cruda de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, durante los meses de junio y julio de 2006.

Para 19 muestras del agua cruda que alimenta la Planta Potabilizadora “Los Berros”, a 2-MIB le corresponden los siguientes valores mínimo, máximo y promedio 3.36, 322.55 y 98.65 ng/L, respectivamente. Los valores mínimo, máximo y promedio para 19 muestras de GEO en el agua cruda fueron, respectivamente, 26.66, 436.10 y 103.93 ng/L.

Los mayores niveles se registran en los meses de junio y julio, lo cual se correlaciona con los resultados de clorofila-*a*, nutrientes, pH, oxígeno disuelto y temperatura. Las concentraciones de 2-MIB y GEO detectadas en este estudio, se encuentran dentro del intervalo común (2-100 ng/L) de concentración de estos compuestos en embalses, señalado por Pei (2003).

Desde el mes junio y hasta el mes de septiembre, la concentración de GEO fue superior a la de 2-MIB; este resultado concuerda con lo obtenido en las determinaciones de abundancia relativa de cianobacterias.

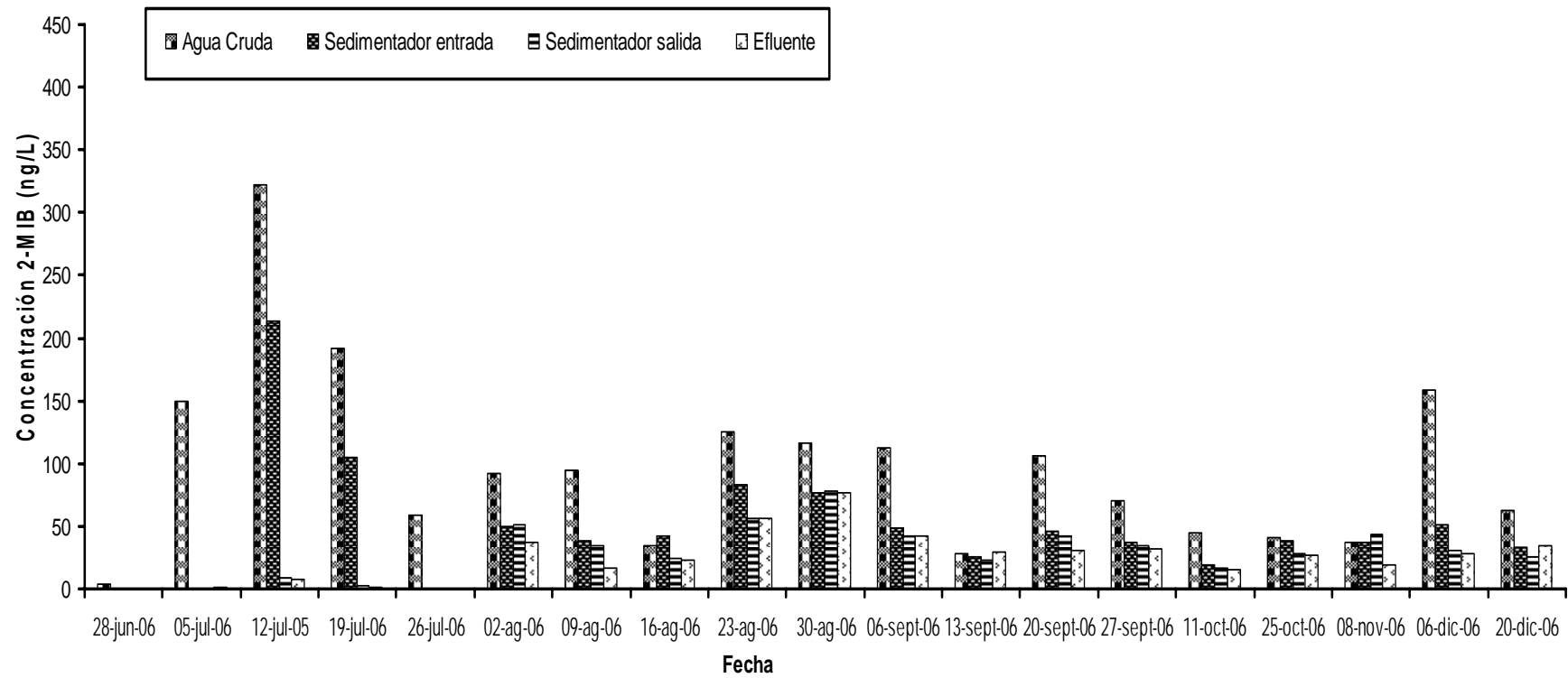


Fig. 4.18 Concentración de 2-metilisoborneol registrada en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

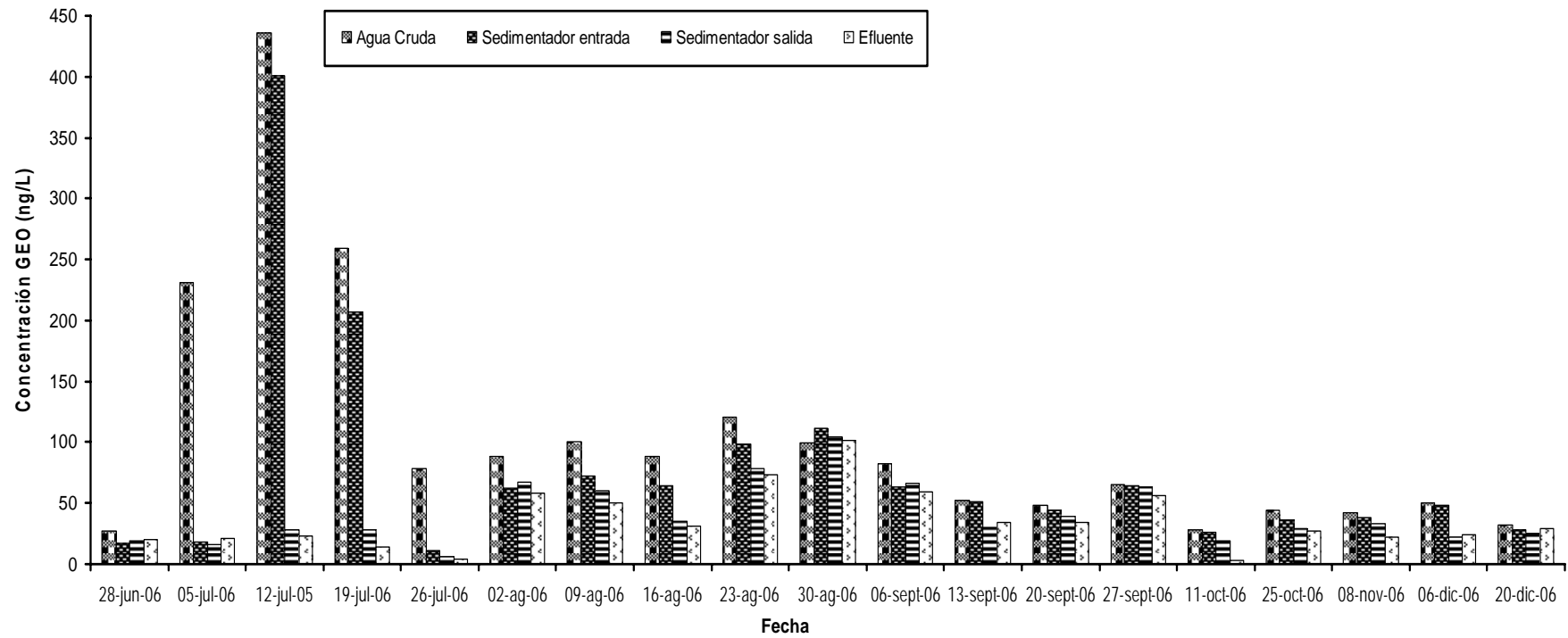


Fig. 4.19 Concentración de geosmina registrada en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

Generalmente los tratamientos convencionales (coagulación-floculación, sedimentación y filtración sobre arena) como los instalados en la Planta Potabilizadora “Los Berros”, no reducen eficientemente la concentración de estos compuestos a los niveles propuestos por los estándares para agua potable (Höger 2003; Sverck y Smith, 2004). Los procesos que sí los remueven eficientemente son los fisicoquímicos avanzados, como la adsorción y la ozonación (Höger 2003; Steffensen et al., 2006). Debido a que estos procesos son muy costosos, es necesario evaluar la presencia y duración del problema de olor y sabor para determinar la pertinencia de aplicar esos procesos y seleccionar el más viable.

Considerando que en México no existe normatividad en agua potable sobre los niveles máximos permisibles de 2-MIB y GEO, se realizó un análisis comparativo entre las concentraciones de estos dos metabolitos detectados en el efluente de la PPLB y la legislación japonesa (Anexo C.3) que establece un límite máximo de 10 ng/L. Para 2-MIB, el 73.68% de las muestras rebasó el valor límite y el 89.47% de GEO registraron valores superiores como se observa en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Concentración de 2-metilisoborneol y geosmina en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

| Fechas | Concentración (ng/L) | |
|------------|----------------------|--------|
| | 2-MIB | GEO |
| 28-jun-06 | 0.33 | 19.78 |
| 05-jul-06 | 1.38 | 21.09 |
| 12-jul-05 | 8.23 | 22.61 |
| 19-jul-06 | 1.47 | 13.79 |
| 26-jul-06 | <LD | 3.73 |
| 02-ag-06 | 37.25 | 57.82 |
| 09-ag-06 | 16.33 | 49.73 |
| 16-ag-06 | 23.50 | 31.38 |
| 23-ag-06 | 55.77 | 72.91 |
| 30-ag-06 | 76.55 | 101.30 |
| 06-sept-06 | 42.36 | 59.07 |
| 13-sept-06 | 29.25 | 34.20 |
| 20-sept-06 | 30.85 | 34.19 |
| 27-sept-06 | 32.56 | 56.69 |
| 11-oct-06 | 14.82 | 2.85 |
| 25-oct-06 | 27.46 | 27.59 |
| 08-nov-06 | 19.35 | 22.38 |
| 06-dic-06 | 27.68 | 24.14 |
| 20-dic-06 | 34.11 | 28.73 |

<LD: Inferior al límite de detección

A continuación se presenta el análisis de datos de concentraciones de 2-MIB y GEO en el efluente de la PPLB.

De las 19 muestras registradas para 2-MIB en el efluente, las concentraciones mínima, máxima y promedio fueron de 0.33, 76.55 y 26.62 ng/L, respectivamente, con una desviación estándar de 20%. Para GEO las concentraciones mínima, máxima y promedio de esas 19 muestras fueron 2.85, 101.00 y 36.00 ng/L con una desviación estándar de 25%. Los valores promedios fueron mayores a los establecidos por la norma japonesa para agua potable.

Con base en esos resultados se infiere que, durante la mayor parte del periodo de muestreo, el efluente o agua potable proveniente de la Planta Potabilizadora “Los Berros” pudo presentar olor y sabor terro-mohoso, debido a los compuestos químicos 2-MIB y GEO generados por cianobacterias.

La Figura 4.20 muestra la distribución de frecuencia de las concentraciones de 2-MIB y GEO en el efluente de la PPLB, conforme a intervalos y el número de observaciones registradas.

Los intervalos se calcularon con base en la ecuación de Sturges de la siguiente manera (Fernández, 2004):

$$k= 1+3.222 \log n$$

Donde:

k número de intervalos de confianza

n número de observaciones

Se detectaron concentraciones superiores a 10 ng/L, en 14 de 19 observaciones de 2-MIB y en 17 de 19 observaciones para GEO. Solamente cinco observaciones de 2-MIB y dos GEO, alcanzaron en el efluente, los niveles propuestos para agua potable por la norma japonesa (10 ng/L).

La mayor parte de las muestras se encuentran en el intervalo de 11-35 ng/L, para GEO con un 57.89% y para 2-MIB el intervalo fue de 11-45 ng/L con un 63.15% de las muestras. Además, la literatura sugiere que el compuesto químico de 2-metilisoborneol contiene metilos que al reaccionar con el cloro (pre-oxidación) más la acción de la luz solar, podría ocasionar una

reacción vía radicales libres para la producción de trihalometanos (McMurry, 2001) que son un riesgo para la salud (Hong, et al, 2007). Por el contrario, también se sugiere que 2-metilisoborneol es resistente a la acción del cloro (Lanciotti et al, 2003).

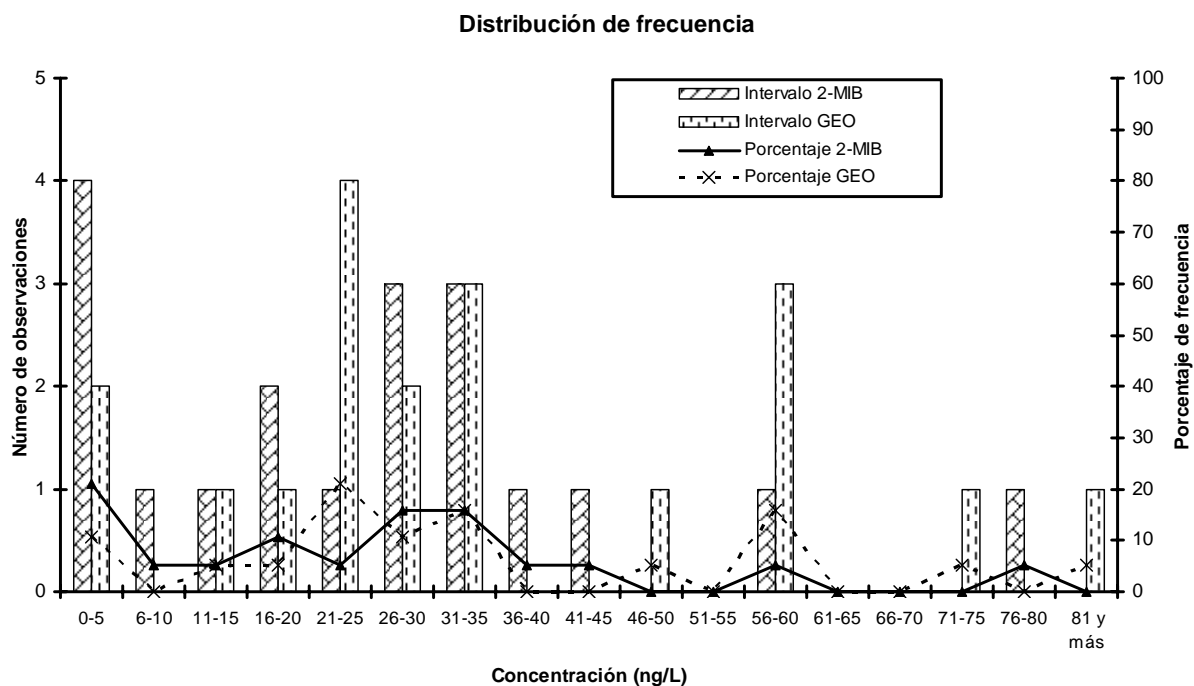


Fig. 4.20 Distribución de frecuencia para la concentración de 2-metilisoborneol y geosmina registrada en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

Por otra parte, las Figuras 4.21 y 4.22 presentan las gráficas que ilustran las concentraciones de 2-MIB y GEO en el efluente y sus respectivos porcentajes de remoción alcanzados por el tren de tratamiento de la PPLB.

En el efluente, los porcentajes de remoción de estos metabolitos se ubicaron entre 40 y 100% (los registros de remoción mayor se obtuvieron cuando los niveles de concentración fueron los más bajos), con un valor promedio de 61.62% para 2-MIB y de 49.01% para GEO; se tuvieron dos fechas en que no hubo remoción para 2-MIB y una para GEO. La mayoría de las veces, el tren de tratamiento no permitió alcanzar los niveles propuestos por la normatividad japonesa para agua potable. Lo anterior hace pertinente y necesario, instalar un proceso avanzado para reducir eficientemente las concentraciones de 2-MIB y GEO en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala, debido a que posiblemente 2-MIB es precursor de trihalometanos (sustancias con propiedades cancerígenas).

En la mayoría de las plantas potabilizadoras abastecidas con agua cruda y que presentan concentraciones de 2-MIB y GEO superiores al valor propuesto por estándares para agua potable, se aplican procesos avanzados como la adsorción con carbón activado y oxidación con ozono.

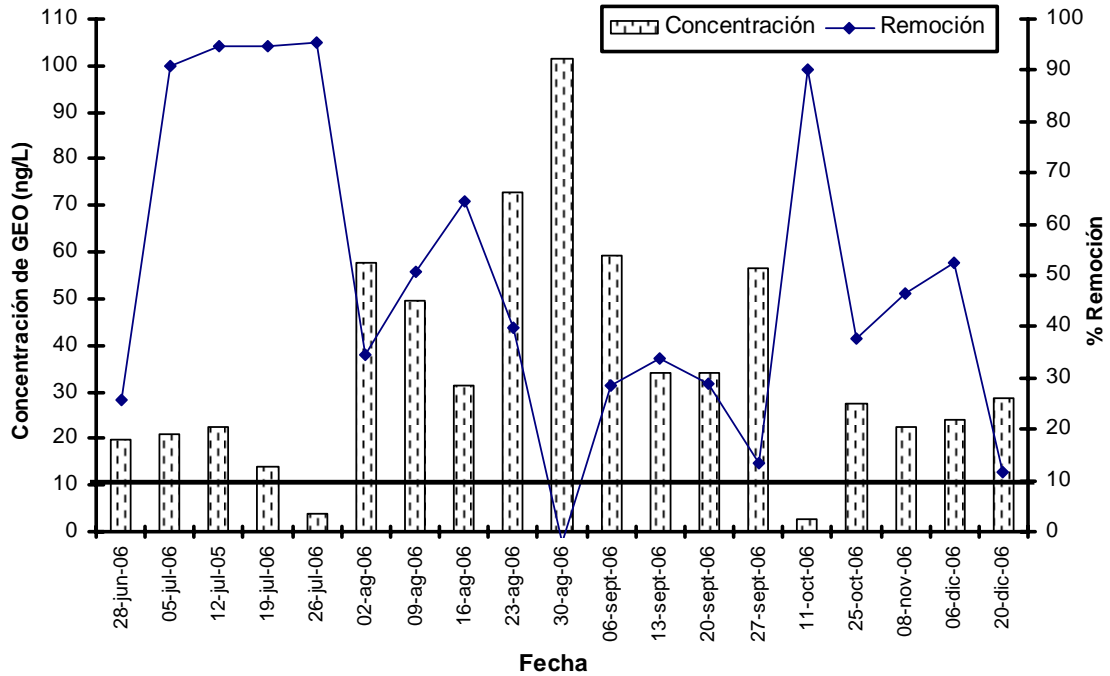


Fig. 4.21 Concentración y porcentaje de remoción de 2-metilisborneol en el efluente de la Planta Potabilizadora "Los Berros".

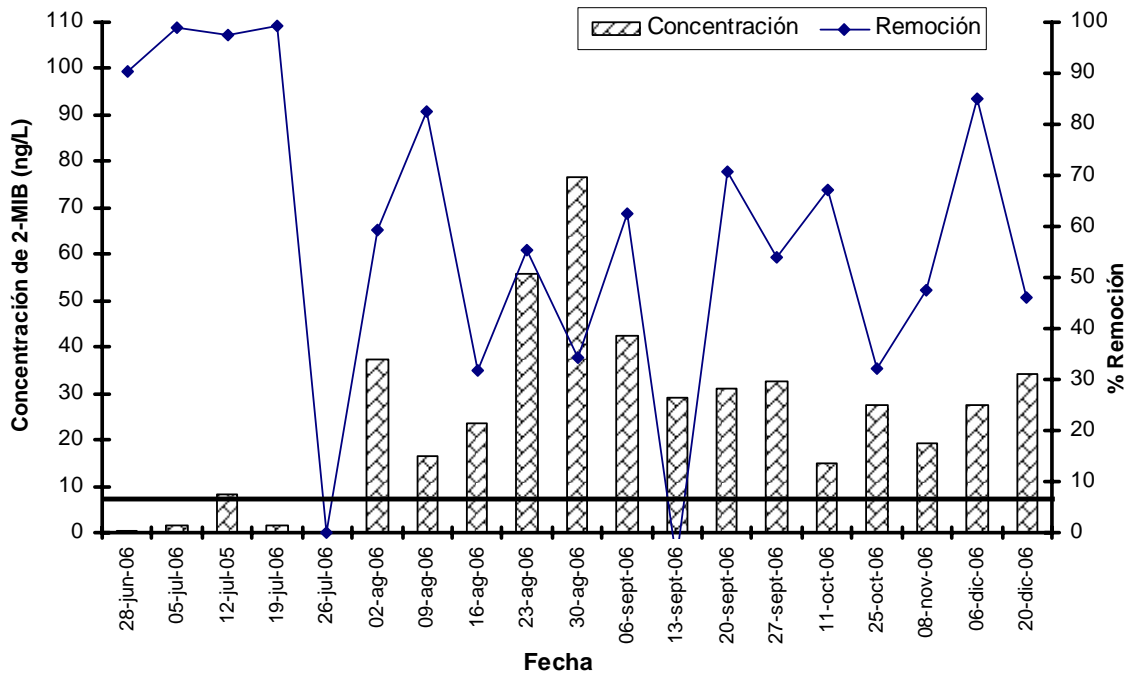


Fig. 4.22 Concentración y porcentaje de remoción de geosmina en el efluente de la Planta Potabilizadora "Los Berros".

Determinación de anatoxina-a

En este estudio solamente se detectó anatoxina-a en el agua cruda y en la entrada del sedimentador (Figura 4.23). El Anexo C.4 contiene los resultados, la curva de calibración, el cromatograma y el espectro de la anatoxina-a.

En los meses de junio y julio de 2006, se detectó y cuantificó anatoxina-a. Los valores registrados concuerdan con los resultados obtenidos para abundancia relativa de cianobacterias, clorofila-*a*, nutrientes, pH, oxígeno disuelto y temperatura. Las tres cianobacterias que producen anatoxina-a en mayor cantidad son *Cylindrospermopsis*, *Anabaena* y *Aphanizomenon* (Baudin et al., 2006), y fueron los tres géneros más abundantes detectados en el agua cruda de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, durante el periodo señalado.

Los valores mínimo, máximo y promedio de cuatro muestras de anatoxina-a en el agua cruda que alimenta la Planta Potabilizadora “Los Berros” fueron 6.99, 129.35 y 50.73 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Al igual que sucedió con la clorofila-*a*, los metabolitos 2-metilisoborneol y geosmina registraron las concentraciones más elevadas en los meses de junio y julio; para anatoxina-a, se presentó el día 12 de julio de 2006 (129.35 $\mu\text{g/L}$).

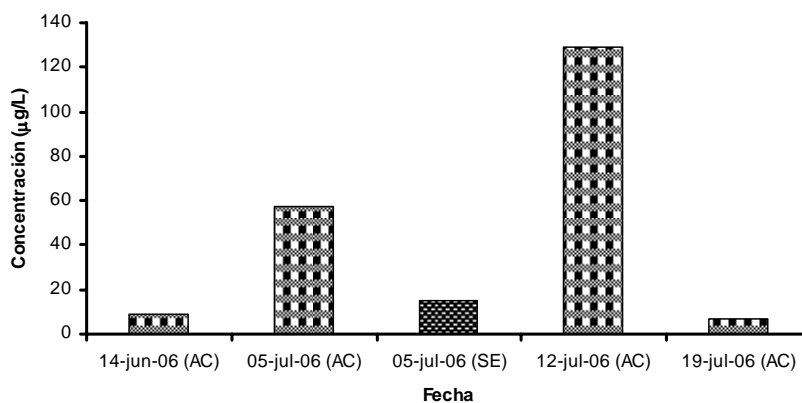


Fig. 4.23 Concentración de anatoxina-a registrada en el agua cruda y en la entrada del sedimentador de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

De acuerdo con lo indicado en el apartado 2.2.8, generalmente los tratamientos convencionales (coagulación-floculación, sedimentación y filtración sobre arena) como los instalados en la Planta Potabilizadora “Los Berros”, no reducen eficientemente la concentración de anatoxina-a, por ello, la concentración límite propuesta por los estándares internacionales para agua potable (Drinking Water Standards for New Zealand, 2005) podría rebasarse.

Cabe hacer notar que la anatoxina-a no es muy estable al cloro, a condiciones alcalinas y a la radiación solar (vida media de 1-2 horas) (Chorus y Bartram, 1999), además, en su paso a lo largo del tren de tratamiento de la PPLB (tiempo de residencia total=1 hora) se podría degradar por el proceso de pre-cloración y por la acción de la luz del sol.

Las concentraciones cuantificadas de anatoxina-a en el agua cruda del tanque de recepción y a la entrada del sedimentador de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, se presentan a continuación (Tabla 4.2).

Tabla 4.2 Concentración de anatoxina-a en la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

| Fecha | Etapas del tren de tratamiento | Concentración ($\mu\text{g/L}$) |
|-----------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 14-jun-06 | Agua cruda | 9.06 |
| 05-jul-06 | Agua cruda | 57.55 |
| 05-jul-06 | Sedimentador entrada | 14.73 |
| 12-jul-06 | Agua cruda | 129.35 |
| 19-jul-06 | Agua cruda | 6.99 |

Como puede observarse, sólo se detectaron concentraciones de anatoxina-a en 4 muestras en el agua cruda y en una muestra en el sedimentador entrada, lo que confirmó el supuesto de que durante el tiempo de residencia hidráulica del tren de tratamiento de la PPLB, la pre-cloración y la acción del sol (el tren de tratamiento de la PPLB no está cubierto), fueron suficientes para realizar una degradación de la anatoxina-a. Dicha degradación fue tan eficiente que, aun cuando en el agua cruda se presentaron concentraciones muy elevadas, como en el caso de los días 05/07/06 y el 12/07/06 (57.55 y 129.35 $\mu\text{g/L}$, respectivamente), en el agua del efluente no se registraron concentraciones de anatoxina-a y por lo tanto, no se rebasó el estándar establecido para agua potable por Nueva Zelanda, que es de 6 $\mu\text{g/L}$.

Se debe mencionar que el día 12/07/06, no solamente para el caso de anatoxina-a, sino también para los metabolitos causantes de olor y sabor, 2-metilisoborneol y geosmina, se registraron los valores más altos de concentración.

Se tiene muy poca o nula información de procesos de remoción y de monitoreo en plantas potabilizadoras para el metabolito anatoxina-a. Sin embargo, considerando la gran toxicidad y predominancia de este contaminante sería deseable realizar más estudios de monitoreos en plantas potabilizadoras en nuestro país.

Determinación de cilindropermopsina

La Figura 4.24 presenta las concentraciones de cilindropermopsina (CYL) determinadas en el agua cruda y en el agua tratada en la Planta Potabilizadora “Los Berros”. En el Anexo C.4 se registran los resultados, el cromatograma, la curva de calibración y el espectro de cilindropermopsina.

Al igual que sucedió con la concentración de clorofila-*a*, pH, oxígeno disuelto y temperatura, los mayores niveles de concentración de CYL en el agua cruda se presentaron en el mes de julio y se observó una disminución paulatina a partir de agosto. De la misma manera que los metabolitos causantes de olor y sabor (2-MIB y GEO) y la anatoxina-*a*, registran la mayor concentración en ese mes.

El género que produce cilindropermopsina en mayor cantidad es *Cylindropermopsis* (Baudin et al., 2006); del análisis microbiológico realizado a las muestras recolectadas durante los meses del programa de muestreo, *Cylindropermopsis* se detectó en todas ellas y ocupó el primer lugar de los géneros más abundantes en el agua cruda que abastece la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

Los valores mínimo, máximo y promedio de 17 muestras de cilindropermopsina en el agua cruda que alimenta la Planta Potabilizadora “Los Berros”, fueron 0.33, 74.87 y 25.27 µg/L, respectivamente.

Los valores mínimo, máximo y promedio de 17 muestras de cilindropermopsina en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros” fueron 0.00, 12.01 y 2.97 µg/L, respectivamente, con una desviación estándar de 4%.

En México no existe normatividad sobre la concentración máxima permisible de cilindropermopsina en agua potable, sin embargo, considerando que el valor límite establecido por la legislación de Nueva Zelanda en materia de agua potable es 1 µg/L, se tiene que el 17.65% de las muestras del efluente presentaron concentraciones superiores a este valor (Tabla 4.3).

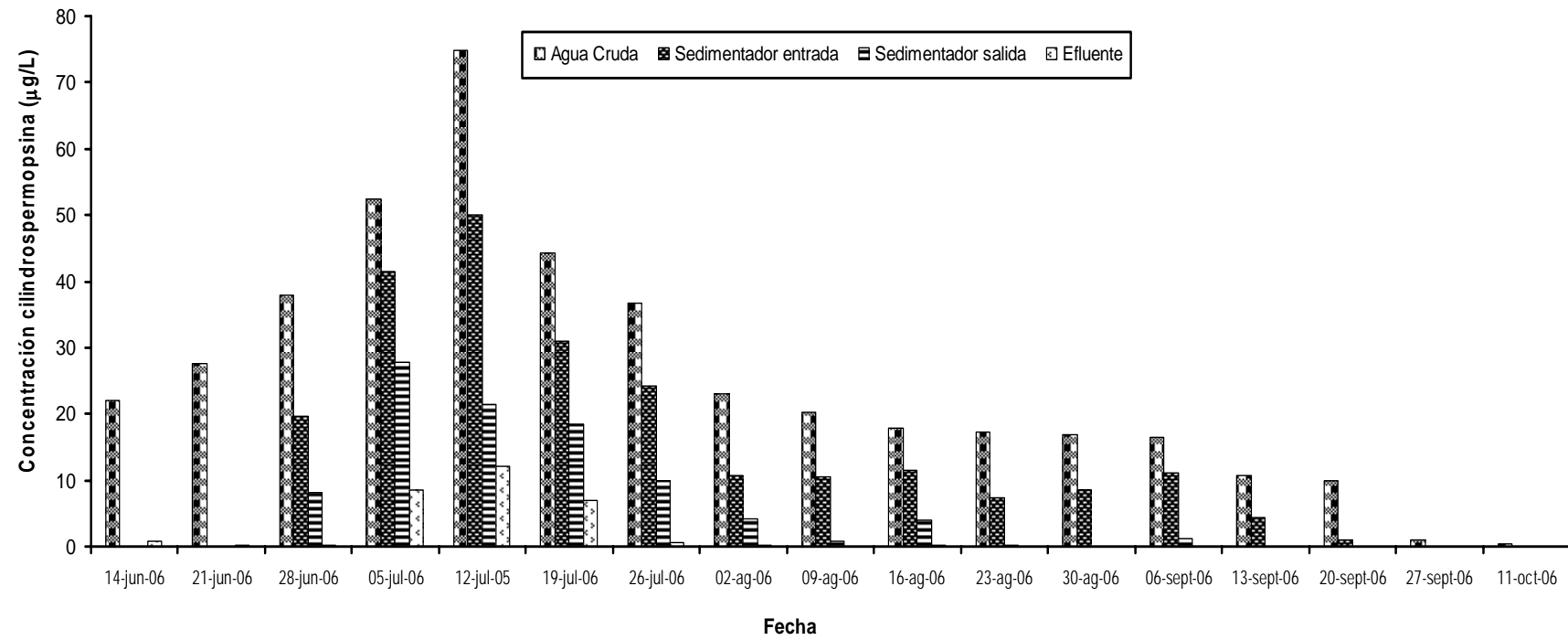


Fig. 4.24 Concentración de cilindrospermopsina registrada en el agua cruda, en la del sedimentador (entrada y salida) y en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

Tabla 4.3 Concentración de cilindrospermopsina detectada en el efluente de la “Planta Potabilizadora Los Berros”.

| Fechas | Concentración ($\mu\text{g/L}$) |
|----------|-----------------------------------|
| 14-06-06 | 0.75 |
| 21-06-06 | 0.11 |
| 28-06-06 | 0.24 |
| 05-07-06 | 8.45 |
| 12-07-06 | 12.01 |
| 19-07-06 | 7.03 |
| 26-07-06 | 0.67 |
| 02-08-06 | 0.26 |
| 09-08-06 | <LD |
| 16-08-06 | 0.24 |
| 23-08-06 | <LD |
| 30-08-06 | <LD |
| 06-09-06 | <LD |
| 13-09-06 | <LD |
| 20-09-06 | <LD |
| 27-09-06 | <LD |
| 11-10-06 | <LD |

<LD: Inferior al límite de detección.

Con base en los resultados registrados durante el mes de julio de 2006 (del periodo de muestreo), el efluente o agua potable proveniente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, tuvo la presencia de cilindrospermopsina en niveles superiores a la norma de Nueva Zelanda, de donde se infiere que existió una alta probabilidad de tener intoxicaciones hepatotóxicas y citotóxicas.

La Figura 4.25 muestra la distribución de frecuencia de la concentración de cilindrospermopsina conforme a intervalos y el número de observaciones registradas en esos intervalos.

Se establecieron intervalos desiguales (Fernández, 2004) con el fin de mostrar las concentraciones de mayor frecuencia y que se encuentran por debajo del límite de $1 \mu\text{g/L}$, establecido por la norma de Nueva Zelanda, en contraste con los niveles superiores a tal norma.

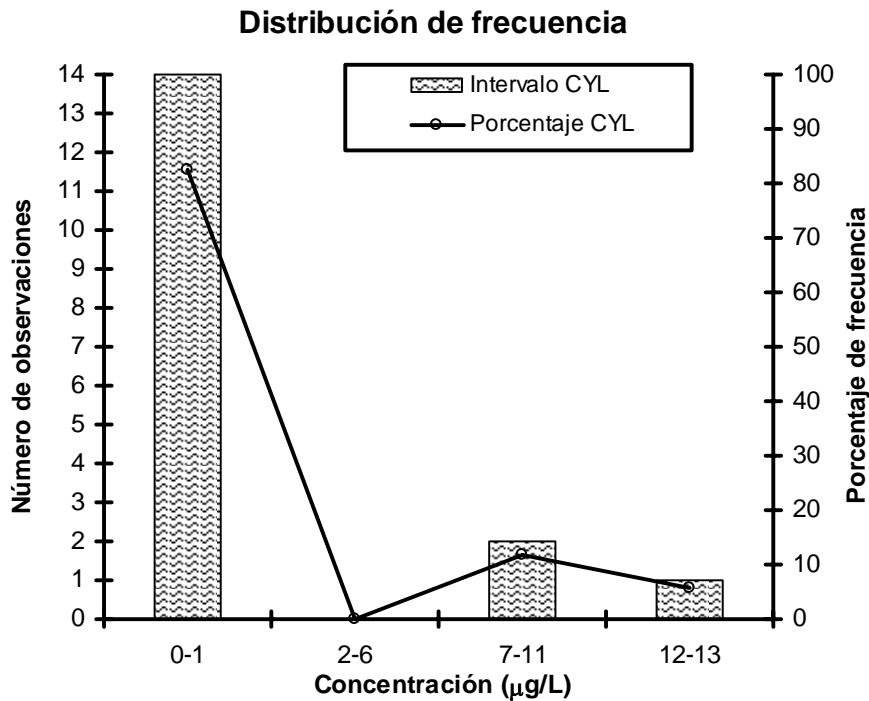


Fig. 4.25 Distribución de frecuencia para la concentración de cilindropermopsina en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

En la Figura 4.25 se pueden detectar 14 observaciones de 17 muestras de cilindropermopsina en el efluente que no rebasaron los niveles propuestos para agua potable por la norma de Nueva Zelanda (1 µg/L). En 3 de 17 observaciones realizadas se registraron concentraciones de cilindropermopsina superiores a 1 µg/L, que pudieron haber significado reportes de intoxicaciones ocasionados por la ingesta de agua potable de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

La mayor parte de estas muestras (82.35%) presentan concentraciones para cilindropermopsina de entre 0-1 µg/L, que corresponden al intervalo más frecuente.

Por otra parte, la Figura 4.26 presenta la gráfica que ilustra las concentraciones de cilindropermopsina en el efluente y sus respectivos porcentajes de remoción alcanzados por el tren de tratamiento de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

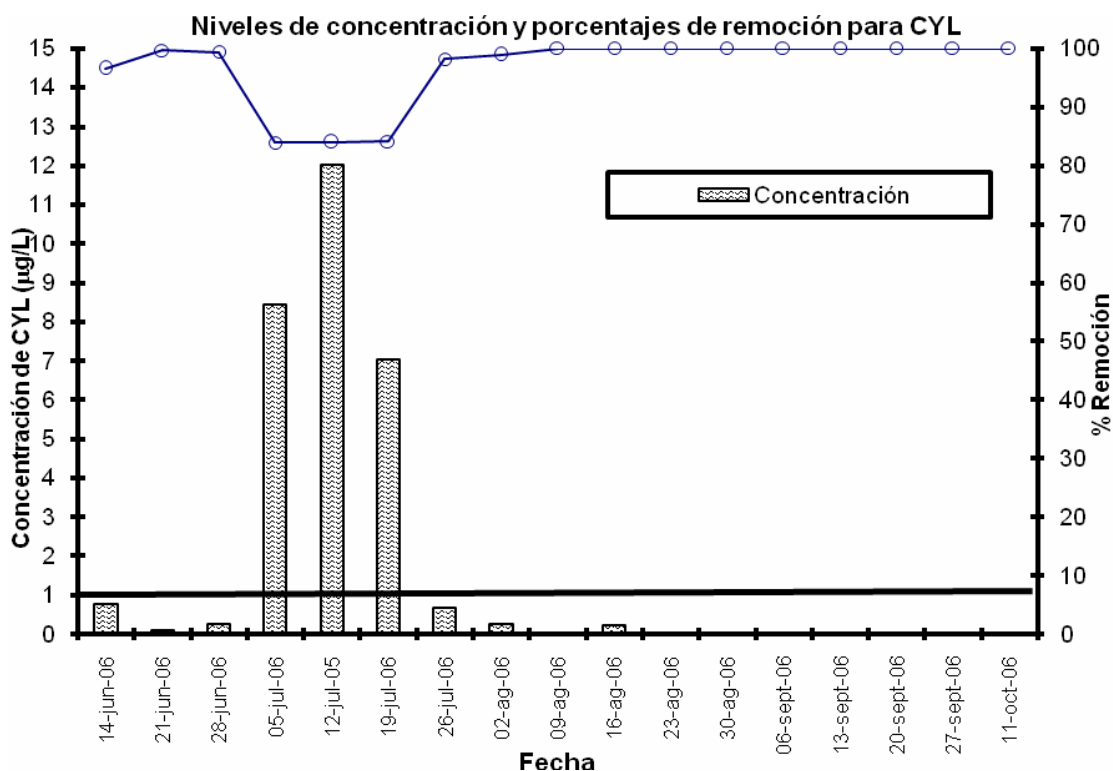


Fig. 4.26 Concentración y porcentaje de remoción de cilindrospermopsina en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

En general, los porcentajes de remoción se ubicaron entre un nivel mínimo de 83.90% y un máximo de 100%, con un valor promedio de 96.74%. Durante la mayoría de las fechas de muestreo (14 de 17) se obtuvieron valores de remoción altos y por tanto, la concentración de cilindrospermopsina en el efluente en esos casos fue igual o inferior al límite propuesto por la norma de Nueva Zelanda para agua potable.

Sin embargo, en el efluente las concentraciones de los días 5, 12 y 19 de julio de 2006, fueron 8.45, 12.01 y 7.03 µg/L, respectivamente; la remoción sólo alcanzó porcentajes de 83.90, 83.95 y 84.12, lo cual no fue suficiente para cumplir con el valor límite establecido por la norma de Nueva Zelanda para agua potable.

Con tales resultados sería conveniente que las autoridades consideraran incluir el diseño e instalación de un proceso fisicoquímico avanzado (como carbón activado en polvo) que debería operar al menos durante el mes de julio (donde el tren de tratamiento no fue suficiente), para disminuir la concentración de este compuesto a los niveles requeridos por estándares internacionales de Nueva Zelanda para agua potable.

Determinación de microcistina

La microcistina no fue detectada en el agua cruda ni en el efluente en las fechas de muestro (de junio de 2006 a enero de 2007). Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos de abundancia relativa de cianobacterias. En efecto, ninguno de los géneros productores de microcistina fue registrado como el más abundante. En el Anexo C.4 se presenta la curva de calibración, el cromatograma y el espectro de la microcistina.

Comparación de concentraciones de anatoxina-a, cilindrospermopsina, geosmina y 2-metilisoborneol

La Figura 4.27 presenta la concentración en el agua cruda de los cuatro metabolitos detectados en este trabajo, durante el programa de muestreo.

En el agua cruda de la PPLB se detectaron 4 muestras con anatoxina-a, 17 muestras con cilindrospermopsina y 19 muestras con 2-metilisoborneol y geosmina.

De lo observado en la Figura. 4.27 se puede determinar que el día con mayor concentración para los cuatro metabolitos fue el 12/07/06, que entre los meses de junio a agosto se presentaron sus concentraciones más elevadas y que paulatinamente fueron decreciendo. Este comportamiento lo registran los cuatro metabolitos.

Con base en estos resultados se refuerza la recomendación para implementar un proceso fisicoquímico avanzado que opere al menos durante el mes de julio, para disminuir las concentraciones de estos metabolitos a los valores establecidos por la legislación correspondiente para agua potable.

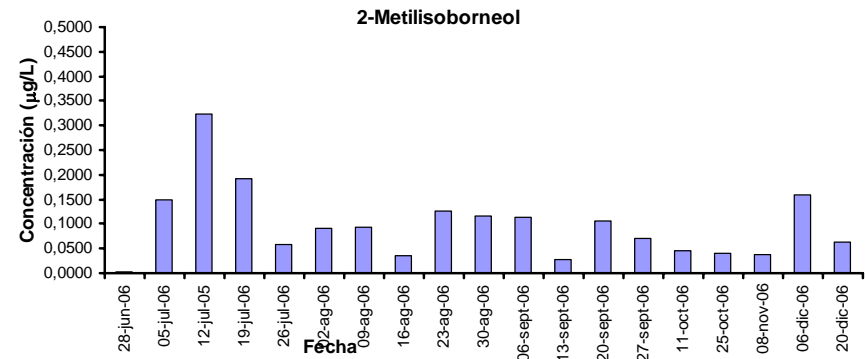
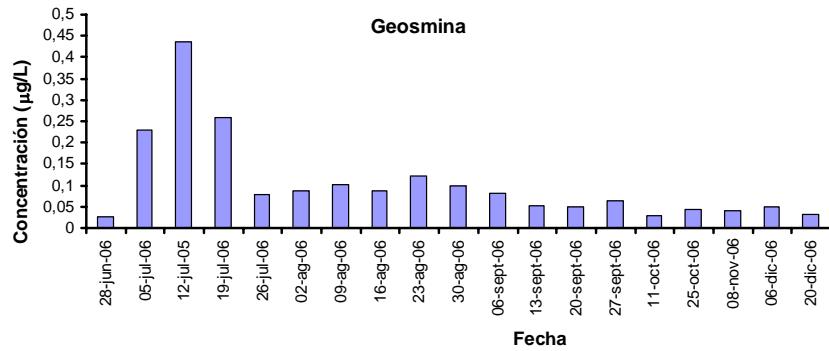
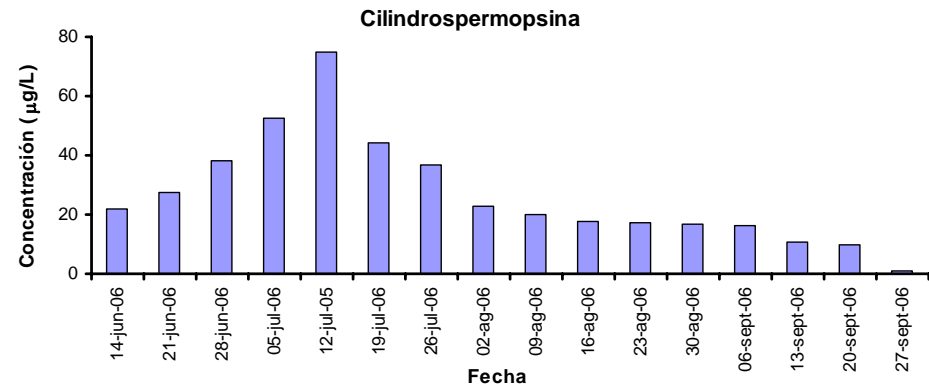
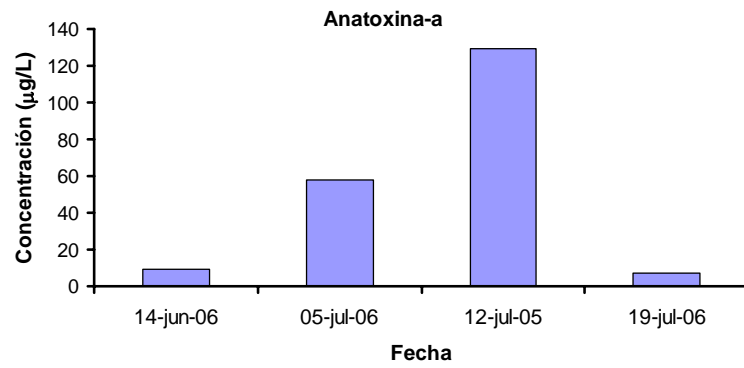


Fig. 4.27 Concentración de anatoxina-a, cilindrospermopsina, geosmina y 2-metilisoborneol en el agua cruda de la Planta Potabiladora “Los Berros”.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La conclusión general de este estudio es que el tren de tratamiento instalado en la Planta Potabilizadora “Los Berros” removió parcialmente las principales cianobacterias y cuatros de sus metabolitos, en especial en la época de mayor florecimiento (junio-julio de 2006). Esta conclusión se respalda en los siguientes resultados:

Cianobacterias

- Los tres géneros de cianobacterias más abundantemente detectados en el agua cruda de la PPLB, durante el periodo de muestreo comprendido entre junio de 2006 y enero de 2007, fueron: *Cylindrospermopsis sp.* (51.65% de abundancia relativa), *Anabaena spp.* (18.92 % de abundancia relativa), y *Aphanizomenon sp.* (14.46% de abundancia relativa); y en el efluente la abundancia relativa fue para *Cylindrospermopsis sp.* 48.83%, *Aphanizomenon sp.* 16.04%, y *Anabaena spp.* 6.76%. Los géneros de cianobacterias más eficientemente removidos corresponden a: *Woronichinia sp.*, *Anabaena spp.*, *Microcystis sp.*, *Snowella sp.* y *Cylindrospermopsis sp.*; los géneros que no se removieron eficientemente fueron: *Lyngbya sp.*, *Anabaena sp. 1*, *Aphanizomenon sp.*, *Anabaena sp. 2*. La eficiencia de remoción estuvo *a priori* asociada al tamaño y forma de la cianobacteria.

Metabolitos de cianobacterias

- Los metabolitos de cianobacterias identificados en este estudio fueron cuatro: anatoxina-a, cilindrospermopsina (CYL), geosmina (GEO) y 2-metilisoborneol (2-MIB). Estos metabolitos son producidos por las cianobacterias *Cylindrospermopsis sp.*, *Anabaena sp.*, y *Aphanizomenon sp.*, las cuales fueron identificadas como las más abundantes en las muestras recolectadas en la PPLB.
- Los metabolitos de cianobacterias que causan olor y sabor terro-mohoso al agua (2-MIB y GEO), se detectaron durante todo el programa de muestreo. Para el caso de 2-metilisoborneol las concentraciones en el agua cruda, oscilaron, entre 3.36 y

322.55 ng/L, con un promedio de 98.65 ng/L; y para el caso de geosmina fluctuaron entre 26.66 y 436.10 ng/L, con un promedio de 103.93 ng/L. En el efluente, las concentraciones para 2-MIB estuvieron entre 0.33 y 76.55 ng/L, con un promedio de 26.62 ng/L; y para geosmina oscilaron entre 2.85 y 101.00 ng/L, con un promedio de 36.00 ng/L. Los metabolitos, por la posible acción del cloro, sólo se removieron parcialmente, para 2-metilisoborneol la remoción promedio fue 61.62% y para geosmina de 49.01%. Del total de muestras, el 73.68% de 2-MIB y el 89.47% de GEO rebasaron el límite de 10 ng/L, propuesto por la norma japonesa para agua potable. Además el metabolito de cianobacterias 2-metilisoborneol puede ser precursor de compuestos de trihalometanos, que son un riesgo para la salud.

- La anatoxina-a que es una neurotoxina fue detectada en el agua cruda, solamente durante los meses de junio y julio. Sus concentraciones oscilaron entre 6.99 µg/L y 129.35 µg/L, con un promedio de 50.73 µg/L. Por su baja estabilidad a la acción de la luz solar (tiempo de vida media de 1 a 2 horas), a la alcalinidad y al cloro, la anatoxina-a no se detectó en el efluente de la PPLB.

- La cilindrospermopsina considerada hepatotóxica y citotóxica, fue detectada en cantidades significativas en la PPLB. En el agua cruda sus concentraciones fluctuaron entre 0.33 y 74.87 µg/L, con un promedio de 25.27 µg/L; y en el efluente las concentraciones oscilaron entre 0.00 µg/L y 12.01 µg/L, con un promedio de 2.97 µg/L. Los meses de detección de cilindrospermopsina corresponden al periodo comprendido entre junio y octubre de 2006. En el efluente durante el mes de julio de 2006, tres muestras registraron concentraciones de 7.03, 8.45 y 12.01 µg/L, respectivamente, lo que significa que el 17.65% del total de las muestras rebasó el valor límite de 1 µg/L, propuesto por la norma de Nueva Zelanda para agua potable, ello indica que en la época de mayor florecimiento de cianobacterias detectada en el 2006, el tren de tratamiento no removió de manera eficiente esta cianotoxina. El 82.35% de las muestras, con concentraciones iniciales de 0.00 a 0.95 µg/L durante los meses junio a octubre (excepto julio), no rebasaron el valor límite (1 µg/L), propuesto por la norma de Nueva Zelanda para agua potable, lo cual significa que

posiblemente para estas concentraciones el cloro y la acción de la luz solar, degradaron la molécula. La remoción de este metabolito alcanzó el 96.74%.

- Los cuatro metabolitos: anatoxina-a, cilindrospermopsina, geosmina y 2-metilisoborneol, presentaron en el agua cruda de la PPLB un máximo de concentración el día 12/07/2006; en general, se removieron parcialmente, de tal forma que en la época del florecimiento de cianobacterias (junio a julio), los valores de concentración fueron superiores a los estándares internacionales. Debido a lo anterior, se podría proponer la instalación de un proceso fisicoquímico avanzado en esta época, para reducir la concentración de los metabolitos a los límites propuestos por los estándares internacionales.

En este estudio al medir el florecimiento de cianobacterias en el agua cruda de manera indirecta a través de la concentración de clorofila-*a* y de los parámetros fisicoquímicos (temperatura, pH, oxígeno disuelto, turbiedad, color, nitratos, nitritos, fósforo y sólidos suspendidos totales), se determinó que:

Clorofila-*a*

- En general, las concentraciones de clorofila-*a* en el agua cruda, estuvieron por debajo del criterio para el Nivel 2 (<50 µg/L), establecido por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 1998) para fuentes de abastecimiento de agua potable. Sin embargo, la mayoría de las concentraciones superaron el Nivel 1 (<1 µg/L) y conforme con la OMS se debieron establecer las acciones recomendadas por dicha organización.

Parámetros fisicoquímicos

- Durante los meses de junio a agosto de 2006, se registraron valores de pH de 6 a 9, temperatura de 20 a 25°C, concentraciones de fósforo de 0.01 mg/L, concentraciones de nitrógeno inorgánico soluble de 0.1 mg/L y baja precipitación pluvial; del comportamiento de estos parámetros se infiere que existieron

condiciones más favorables para el florecimiento de cianobacterias en el agua cruda de la Planta Potabilizadora “Los Berros”, Sistema Cutzamala.

RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados de esta investigación se recomienda profundizar en estudios multidisciplinarios que conlleven a:

- Realizar estudios de monitoreo de cianotoxinas (como la microcistina, anatoxina-a y cilindrospermopsina) en el agua cruda y el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros” y en otras plantas potabilizadoras del país que cuenten con trenes de tratamiento similares, para determinar si su presencia es frecuente, el grado de intensidad y si son eficientemente removidas.
- En función de los resultados obtenidos, determinar la pertinencia de incluir en la normatividad mexicana parámetros, estándares y/o criterios relativos a las concentraciones de cianobacterias máximas permisibles (en fuentes de abastecimiento) y sus metabolitos (en agua potable), compatibles con los establecidos a nivel internacional.
- Implementar procesos fisicoquímicos avanzados (por ejemplo, adsorción con carbón activado y oxidación con ozono) para remover de forma eficiente microcontaminantes recalcitrantes y altamente tóxicos, como los metabolitos de cianobacterias, debido a que algunos son causantes de olor y sabor (precursores de trihalometanos) y otros, representan un riesgo para la salud humana.

ANEXOS

ANEXO A.1 Caudal promedio mensual de extracción (m³/s) de las diferentes fuentes de abastecimiento del Sistema Cutzamala, (CNA, 2007)

| MESES | QPVV | QPVB | QPEB | QPC | QPT |
|------------|------|------|------|-------|-------|
| JUNIO | 5,05 | 8,79 | 0,21 | 2,81 | 3,93 |
| JULIO | 4,62 | 7,29 | 2,70 | 5,25 | 5,82 |
| AGOSTO | 3,47 | 1,59 | 8,97 | 12,76 | 10,53 |
| SEPTIEMBRE | 3,03 | 1,49 | 6,15 | 10,65 | 10,59 |
| OCTUBRE | 7,20 | 0,00 | 6,75 | 11,20 | 10,56 |
| NOVIEMBRE | 6,26 | 1,75 | 6,19 | 7,84 | 9,51 |
| DICIEMBRE | 2,07 | 4,25 | 8,74 | 7,68 | 4,66 |
| ENERO | 2,57 | 2,51 | 9,41 | 9,30 | 3,53 |

QPVV: Caudal de extracción promedio mensual de la presa Villa Victoria (m³/s).
QPVB: Caudal de extracción promedio mensual de la presa Valle de Bravo (m³/s).
QPEB: Caudal de extracción promedio mensual de la presa El Bosque (m³/s).
QPC: Caudal de extracción promedio mensual de la presa Colorines (m³/s).
QPT: Caudal de extracción promedio mensual de la presa Tuxpan (m³/s).

ANEXO B.1 Cálculos para preparación de curva de calibración de los metabolitos geosmina y 2-metilisoborneol

Los cálculos para la preparación de la solución madre de 50 000 µg/L son los siguientes.

$$50 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000mL} = 0.05 \frac{mg}{mL} \times \frac{1000mL}{1L} \times \frac{1000\mu g}{1mg} = 50000\mu g / L$$

FÓRMULA

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Las diluciones fueron en matraces de 25 mL en metanol y las concentraciones iniciales en los estándares para 2-MIB, fue de 10 mg/L y para GEO, de 2 mg/L.

Sustitución de la fórmula para 2-MIB

$$10mg / mL V_1 = 0.05mg / mL(25mL)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{0.05mg / L(25mL)}{10mg / mL} = \underline{\underline{0.125mL}}$$

Sustitución de la fórmula para GEO

$$2mg / mL V_1 = 0.05mg / mL(25mL)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{0.05mg / L(25mL)}{2mg / mL} = \underline{\underline{0.625mL}}$$

Curva de calibración

FÓRMULA

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 5 µg/L

$$50000\mu g / LV_1 = 5\mu g / L(5 \times 10^{-3} L)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{5\mu g / L \times (5 \times 10^{-3} L)}{50000\mu g / L} = \underline{\underline{5 \times 10^{-7} L}} = \underline{\underline{5 \times 10^{-4} mL}} = \underline{\underline{0.5\mu L}}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 10 µg/L

$$50000\mu g / LV_1 = 10\mu g / L(5 \times 10^{-3} L)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{10\mu g / L \times (5 \times 10^{-3} L)}{50000\mu g / L} = \underline{\underline{1 \times 10^{-6} L}} = \underline{\underline{1 \times 10^{-3} mL}} = \underline{\underline{1\mu L}}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 20 µg/L

$$50000\mu g / LV_1 = 20\mu g / L(5 \times 10^{-3} L)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{20\mu g / L \times (5 \times 10^{-3} L)}{50000\mu g / L} = \underline{\underline{2 \times 10^{-6} L}} = \underline{\underline{2 \times 10^{-3} mL}} = \underline{\underline{2\mu L}}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 40 µg/L

$$50000\mu g / LV_1 = 40\mu g / L(5 \times 10^{-3} L)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{40 \mu\text{g} / \text{L} \times (5 \times 10^{-3} \text{L})}{50000 \mu\text{g} / \text{L}} = \underline{\underline{4 \times 10^{-6} \text{L}}} = \underline{\underline{4 \times 10^{-3} \text{mL}}} = \underline{\underline{4 \mu\text{L}}}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 80 $\mu\text{g}/\text{L}$

$$50000 \mu\text{g} / \text{L} V_1 = 80 \mu\text{g} / \text{L} (5 \times 10^{-3} \text{L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{80 \mu\text{g} / \text{L} \times (5 \times 10^{-3} \text{L})}{50000 \mu\text{g} / \text{L}} = \underline{\underline{8 \times 10^{-6} \text{L}}} = \underline{\underline{8 \times 10^{-3} \text{mL}}} = \underline{\underline{8 \mu\text{L}}}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 100 $\mu\text{g}/\text{L}$

$$50000 \mu\text{g} / \text{L} V_1 = 100 \mu\text{g} / \text{L} (5 \times 10^{-3} \text{L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{100 \mu\text{g} / \text{L} (5 \times 10^{-3} \text{L})}{50000 \mu\text{g} / \text{L}} = \underline{\underline{1 \times 10^{-5} \text{L}}} = \underline{\underline{3 \times 10^{-2} \text{mL}}} = \underline{\underline{10 \mu\text{L}}}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 140 $\mu\text{g}/\text{L}$

$$50000 \mu\text{g} / \text{L} V_1 = 140 \mu\text{g} / \text{L} (5 \times 10^{-3} \text{L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{140 \mu\text{g} / \text{L} \times (5 \times 10^{-3} \text{L})}{50000 \mu\text{g} / \text{L}} = \underline{\underline{1.40 \times 10^{-5} \text{L}}} = \underline{\underline{1.40 \times 10^{-2} \text{mL}}} = \underline{\underline{14 \mu\text{L}}}$$

ANEXO B.2 Cálculos para preparación de curva de calibración de cianotoxinas. Anatoxina-a, cilindrospermopsina y microcistina

El estándar (1 mg/L), se diluye en 10 mL de metanol y se multiplica por la pureza (95%) para tener la concentración real.

Estándar disuelto en metanol

$$\frac{1mg}{10mL} = 0.1 \frac{mg}{mL} \times 0.95 = 0.095 \frac{mg}{mL}$$

Se hace la conversión de unidades para tener una concentración de $\mu\text{g/L}$.

$$0.095 \frac{mg}{mL} \times \frac{1000mL}{1L} \times \frac{1000\mu g}{1mg} = 95,000 \frac{\mu g}{L}$$

Se divide entre 500 debido a que es el factor de dilución utilizado en las muestras.

$$95000 \frac{\mu g}{L} \div 500 = 190 \frac{\mu g}{L}$$

La curva de calibración la realizamos de nuestra solución madre, en este caso 95,000 $\mu\text{g/L}$ y aforamos todas las concentraciones en un matraz de 5 mL.

FÓRMULA

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Curva de calibración

Sustitución de la fórmula para la concentración de 40,000 $\mu\text{g/L}$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$95,000 \frac{\mu g}{L} V_1 = 40,000(5 \times 10^{-3} L)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{40,000 \frac{\mu g}{L} (5 \times 10^{-3})}{95,000} = 2.10 \times 10^{-3} L = 2.10 mL$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 20,000 $\mu\text{g/L}$

$$40,000 \frac{\mu g}{L} V_1 = 20,000(5 \times 10^{-3} L)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{20,000 \frac{\mu g}{L} (5 \times 10^{-3})}{40,000} = 2.5 \times 10^{-3} L = 2.5 mL$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 9,500 $\mu\text{g/L}$

$$20,000 \frac{\mu g}{L} V_1 = 9,500(5 \times 10^{-3} L)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{9,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} (5 \times 10^{-3})}{(20,000)} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.3 \text{ mL}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 7,500 $\mu\text{g/L}$

$$9,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} V_1 = 7,500 (5 \times 10^{-3} \text{ L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{7,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} (5 \times 10^{-3})}{9,500} = 3.9 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.9 \text{ mL}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 4,500 $\mu\text{g/L}$

$$7,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} V_1 = 4,500 (5 \times 10^{-3} \text{ L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{4,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} (5 \times 10^{-3})}{7,500} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.0 \text{ mL}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 2,250 $\mu\text{g/L}$

$$4,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} V_1 = 2,250 (5 \times 10^{-3} \text{ L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{2,250 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} (5 \times 10^{-3})}{4,500} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.5 \text{ mL}$$

ANEXO B.3 Métodos cromatográficos para determinar cianotoxinas

Tabla B.3a Métodos cromatográficos para determinar anatoxina-a.

| | Namera et al., 2002 | Furey et al., 2005 | Osswald et al., 2006 | Bogialli et al., 2006 | Gugger et al., 2005 | James et al., 1998 | James et al., 1997 | Namikoshi et al., 2003 |
|---------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Detector | HPLC-FL | HPLC-MS | HPLC-FL | HPLC-MS | HPLC-PDA | HPLC-FL | HPLC-UV | HPLC-PDA |
| Derivatización | NBD-F | | | | | NBD-F | NBD-F | |
| Columna | Restek, Ultra C ₁₈ | Luna-2 C ₁₈ , 250 × 4.6 mm, 5 μm | Luna-2 C ₁₈ , 250 × 4.6 mm, 5 μm | Alltima 250 × 4.6 mm, 5 μm | Equisil C ₁₈ 250 × 4.6 mm, 5 μm | Ultremex o Prodigy C ₁₈ 250 × 3.2 mm, 5 μm | Atlantis C ₁₈ 250 × 4.6 mm, 5 μm | Cosmosil 5 C ₁₈ 4.6 × 250 mm, 5 μm |
| Fase móvil | MeOH - H ₂ O (60%-40%) | MeCN - H ₂ O (15%-85%) con 0.05% TFA | MeCN - H ₂ O (50%-50%) | A: 10 mM/L ácido fórmico en MeCN y B es 10 mM/L acuoso de ácido fórmico <i>t</i> ₀ , A= 6%; <i>t</i> ₁ , A= 20%; <i>t</i> ₈ , A= 100%; <i>t</i> ₁₀ , A= 100%; <i>t</i> ₁₁ , A= 6% ; y al <i>t</i> ₂₀ , A= 6% | Flujo isocrático usando 97.5%-2.5% contiene NaH ₂ PO ₄ 5X10 ⁻³ M a pH 3.5 | MeCN - H ₂ O (45% - 55%) | MeCN - H ₂ O (5% - 95%) con 0.05% TFA | MeOH - Agua (14% - 86%) con 0.05% TFA |
| Flujo | 0.5 mL/min | 0.4 mL/min | 0.8 mL/min | | 0.8 mL/min | 0.5 mL/min | 0.5 mL/min | 1 mL/min |
| Temperatura | 22°C | 35°C | | 35°C | | 35°C | 35°C | |
| Tiempo de retención | 4 minutos | 7.47 minutos | | | 3.40 minutos | | | |

HPLC: Cromatografía de líquidos de alta resolución, FL: Fluorescencia, MS: Espectrometría de masas, PDA: Detector de arreglo de fotodiodos, UV: Ultravioleta, NBD-F: 4-Fluor-7-nitro-2,13 benzoxadiazol, MeOH: Metanol, H₂O: Agua, MeCN: Acetonitrilo, mM: milimolar, t: tiempo, NaH₂PO₄: Fosfato monobásico de sodio, TFA: Ácido trifluoroacético

Tabla B.3b Métodos cromatográficos para determinar cilindrospermopsina.

| Método | Welter et al., 2002 | Hawkins et al., 1996 | Humpage et al., 2000 | Strirling et al., 2000 | Seifert et al., 2006 | Nogueira et al., 2006 |
|-------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Equipo | HPLC-PDA | HPLC-UV | | HPLC-MS-MS | | HPLC-MS-MS |
| Fase móvil | 0%-50% MeOH acuoso con 0.05% TFA | 5% MeOH en flujo isocrático | 5% MeOH en flujo isocrático | A: Agua B: 95 % (MeCN): contienen ambas 50 mM de ácido fórmico y 2 mM de formato de amonio. Gradiente lineal por 10 min | Gradiente lineal de 100% de A por 2 min, rampa B en 5 min, esperar 2 min y después 100% de A en 0.2 min , se equilibra en 5 min (FASE MÓVIL IGUAL A Li et al. 2000) | 100% de A por 0.1 min, rampa a 100% B en 5 min, mantener por 1 min y regresar a 100% A en 2 min, equilibrio de columna en 7 min (FASE MÓVIL IGUAL A Li et al. 2000) |
| Columna | LiChrosphr RP18 | Spherisrob ODS | Alphabond C ₁₈ 300 x 3.4 mm, 10 µm | BetaBasic C ₁₈ 50 | Altima C ₁₈ 150 x 4.6 mm, 5 µm | Altima C ₁₈ 150 x 4.6 mm, 5 µm |
| Temperatura | | | | 22°C | 35°C | 35°C |
| Flujo | | | 0.75 mL/min | 20 µL/min | 0.8 mL/min | 0.8 mL/min |

| Método | Metcalf et al., 2002a | Fastner et al., 2003 | Metcalf et al., 2002b | Li et al., 2000 | Preubel et al., 2006 | Saker et al., 1999 |
|-------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Equipo | HPLC-UV | HPLC-MS | | HPLC-MS-MS | HPLC-MS | HPLC-MS |
| Fase móvil | Gradiente lineal (1%-12%) MeOH - H ₂ O. | A=1% de MeOH - H ₂ O B= 60% de MeOH - H ₂ O con 5 mM acetato de amonio | 50% MeOH 30% MeCN | 0 - 8% de B en 30 min A= 0.1% TFA B=Acetonitrilo+ 0.1%TFA (GRADIENTE IGUAL A Preubel et al., 2006) | 100% de A por 1 min , rampa hasta 100% en 5 min, esperar 3 min y después 100% de A en 1 min, el equilibrio es en 7 min (FASE MÓVIL IGUAL A Li et al., 2000) | 2% MeOH – 60% MeOH en 5 mM de acetato de amonio |
| Columna | Phenomenex C ₁₈ 160 x 4.6 mm, 5 µm | Altima C ₁₈ 150 x 4.6 mm, 5 µm | | Zorbax SB C ₁₈ 250 x 4.6 mm, 5 µm | Nova PakC ₁₈ 150 x 4.6 mm, 5 µm | Altima C ₁₈ 150 x 4.6 mm, 5 µm |
| Tiempo | 24 minutos | 6.86 minutos y 7.30 minutos | | | 30 minutos | |
| Temperatura | 40°C | 35°C | | | 30°C | 35°C |
| Flujo | | 0.8 mL/min | | 1 mL/min | 0.8 mL/min | 0.8 mL/min |

HPLC: Cromatografía de líquidos de alta resolución, MS: Espectrometría de masas, PDA: Detector de arreglo de fotodiodos, UV: Ultravioleta, MeOH: Metanol, H₂O: Agua, MeCN: Acetonitrilo, mM: milimolar, TFA: Ácido trifluoroacético

Tabla B.3c Métodos cromatográficos para determinar microcistina con gradiente.

| Método | Aranda et al., 2003 | Jurczak et al., 2005 | Moreno et al., 2005 | Barco et al., 2005 | Chen et al., 2005 ^a |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Columna | Zorbax SB-C ₁₈ 250 x 4.6 mm, 5 μm | Merck Purospher Star RP-18 55 x 4.3 mm, 5 μm | LiChrospher C ₁₈ 250 x 4.6mm, 5 μm | Waters Symmetry C ₁₈ 250 x 4.6 mm, 5 μm | Hypersil GOLD 150 x 2.1 mm, 5 μm |
| Gradiente | A: H ₂ O (0.05% TFA) B: MeCN (0.05% TFA) t ₀ , B= 0%, t ₃₅ , B= 30%, t ₄₀ , B= 0%, t ₉₀ , B= 93%, t ₁₀ , B= 93% y al t ₁₂ , B= 100% | A: H ₂ O (0.05% TFA) B: MeCN (0.05% TFA) 25% B en 0 min, 70% B en 5 min, 70% B en 6 min, 25% B en 6.10 min | Acetonitrilo 90%- agua 10%, con 0.05% TFA 35%, incremento lineal a 65% en 15 min y después 65% en 5 min | A: H ₂ O (0.05% TFA) B: MeCN (0.05% TFA) Empezar con 30% B incrementar a 35% en los siguientes 10 min, después se incrementa a 70% en los siguientes 30 min | A: H ₂ O (0.05% TFA) B: MeCN (0.05% TFA) Empezar 15% B (durante 2 min) en 95% B (durante 7 min) decrecer a 15% B (en 5 min) |
| Flujo | 1 mL/min | 1 mL/min | 1.0 mL/min | 1 mL/min | 1 mL/min |
| Método | Lankoff et al., 2004 | Meriluoto et al., 2005 | Ruiz et al., 2005 | Muñiz et al., 2004 | Pflugmacher et al., 2004 |
| Columna | Symmetry C ₁₈ 100 x 3.5 mm | Purospher STAR RP-18 4.3 x 55 mm | Phenomenex C ₁₈ 250 x 4.6 mm, 5 μm | Atlantis C ₁₈ 150 x 3.2 mm, 5 μm | Symmetry C ₁₈ 150 x 3.9 mm, 5 μm |
| Gradiente | Acetonitrilo - Agua con 0.05% TFA 0-3 min con 10% ACN, 3-9 min con 60% ACN, 11-20 min con 10% ACN | A: H ₂ O (0.05% TFA) B: MeCN (0.05% TFA) Gradiente lineal de 25% B a 70% B en 5 min, después de 1 min a 70% B | Acetonitrilo - Agua con 0.05% TFA MeCN 35%, gradiente lineal a 65% en 15 min | Acetonitrilo 30% - Agua 70% con 0.05% | A: H ₂ O (0.1% TFA) B: MeCN (0.1% TFA) B se incrementa linealmente a 30% a 45% en 10 min |
| Flujo | 1 mL/min | 1 mL/min | 0.4 mL/min | 1 mL/min | 1 mL/min |

H₂O: Agua, MeCN: Acetonitrilo, TFA: Ácido trifluoroacético

Tabla B.3d Métodos cromatográficos para determinar microcistina con flujo isocrático.

| Método | Yuan et al., 2002 | Gkelis et al., 2006 | Jungblut et al., 2006 | Rapala et al., 2002 | Zhang et al., 2004 | Chen et al., 2005b |
|--------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Detector | Fotodiodos | PDA | HPLC-PDA | HPLC-UV | HPLC-MS-MS | HPLC-UV |
| Fase móvil | 32% MeCN-68% acetato de amonio (0.01 M) | 26% acetonitrilo-74% acetato de amonio (10 mM) | 27% acetonitrilo-73% acetato de amonio (0.0135 M) | 24% acetonitrilo-76% acetato de amonio | 35% acetonitrilo-65% TFA (0.01%) | 55% metanol-45% agua con TFA (0.01%) |
| Fase estacionaria | 150 x 4.6 mm, 5 µm | 125 x 4.0 mm | | 100 x 4.5 mm, 5 µm | 150 x 2 mm, 5 µm | 150 x 3.9 mm, 5 µm |
| Flujo | 1 mL/min | 1 mL/min | | 1 mL/min | | 1 mL/min |
| Inyección | 20 µL | 10 µL | | 20 µL | 10 µL | |
| Temperatura | | 40°C | | 40°C | | |
| Longitud de onda | 210 - 238 nm | 238 nm | | 238 nm | | 238 nm |
| Tiempo de retención | 9 minutos | | 18 minutos | | | |
| Limite de cuantificación | | 0.3 y 6 µg/L | | | 2.6 ng/L | |
| Curvas de calibración | | 0.005-100 µg/L | | | 0.1-10 ng/L | |
| Concentración | | | | | 0.5, 20 y 200 µg/L | 9.5 a 4.0 mg/L |
| Microcistina | LR | LR, RR, YR y LA | LR | | LR | RR |

HPLC: Cromatografía de líquidos de alta resolución, MS: Espectrometría de masas, PDA: Detector de arreglo de fotodiodos, UV: Ultravioleta, MeCN: Acetonitrilo, M: Molar, TFA: Ácido trifluoroacético, LR: Leucina y Arginina, RR: Arginina y Arginina, YR: Tirosina y Arginina, LA: Leucina y Alanina.

ANEXO C.1 Resultados fisicoquímicos de las muestras recolectadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros” de junio/2006 a enero/2007

Tabla C.1a Parámetros fisicoquímicos medidos *in situ*.

| FECHA | Temperatura (°C) | | | | pH | | | | Oxígeno Disuelto (mg/L) | | | |
|------------|------------------|------------|-----------|----------|------------|------------|-----------|----------|-------------------------|------------|-----------|----------|
| | AGUA CRUDA | S. ENTRADA | S. SALIDA | EFLUENTE | AGUA CRUDA | S. ENTRADA | S. SALIDA | EFLUENTE | AGUA CRUDA | S. ENTRADA | S. SALIDA | EFLUENTE |
| 28-jun-06 | 21,1 | 22,9 | 21,1 | 20,9 | 6,89 | 6,6 | 6,63 | 6,7 | 2,97 | 2,82 | 3,16 | 3,08 |
| 05-jul-06 | 20,6 | 20,7 | 21,5 | 20,7 | 6,77 | 6,47 | 6,74 | 6,8 | 2,43 | 2,7 | 2,79 | 2,99 |
| 12-jul-05 | 20,7 | 21,1 | 21,1 | 20,8 | 7,2 | 6,86 | 6,61 | 6,82 | 2,28 | 2,15 | 2,55 | 2,93 |
| 19-jul-06 | 21,3 | 20,4 | 20,7 | 21,3 | 7,17 | 6,84 | 6,92 | 7,02 | 3,7 | 3,55 | 3,21 | 3,87 |
| 26-jul-06 | 21,4 | 20,3 | 20,9 | 21,6 | 7,06 | 6,71 | 6,96 | 7,06 | 4,12 | 3,89 | 4,06 | 4,13 |
| 02-ag-06 | 22 | 22,3 | 20,5 | 20,6 | 7,31 | 6,65 | 7 | 6,83 | 3,77 | 3,8 | 3,82 | 3,9 |
| 09-ag-06 | 20,7 | 20 | 20,2 | 20,9 | 6,97 | 6,84 | 7,04 | 7,17 | 4,12 | 3,78 | 3,66 | 3,87 |
| 16-ag-06 | 23,2 | 22,2 | 26,7 | 21,9 | 7,52 | 7,51 | 7,09 | 7,3 | 4,04 | 4,57 | 4,5 | 5,08 |
| 23-ag-06 | 20,5 | 20,2 | 20,2 | 20,2 | 6,85 | 6,52 | 6,65 | 6,86 | 4,35 | 4,83 | 4,32 | 4,53 |
| 30-ag-06 | 21,1 | 20,9 | 21,3 | 21,1 | 7,17 | 6,78 | 6,79 | 7,05 | 3,92 | 4,1 | 4,15 | 4,62 |
| 06-sept-06 | 19,3 | 18,8 | 18,3 | 18,8 | 7,12 | 7,24 | 6,75 | 6,69 | 4,44 | 5,47 | 5,12 | 5,7 |
| 13-sept-06 | 19,6 | 18,9 | 19 | 19,3 | 7,12 | 6,64 | 6,71 | 6,9 | 5,09 | 4,55 | 4,58 | 4,85 |
| 20-sept-06 | 20,1 | 19,6 | 19,5 | 20 | 6,94 | 6,48 | 6,69 | 6,9 | 4,76 | 4,67 | 4,46 | 4,57 |
| 27-sept-06 | 20,4 | 20,6 | 20,5 | 20,4 | 6,75 | 6,55 | 6,6 | 6,7 | 5,02 | 4,66 | 4,55 | 4,62 |
| 11-oct-06 | 20,3 | 19,7 | 19,6 | 19,6 | 6,8 | 6,44 | 6,59 | 6,64 | 5,07 | 4,81 | 4,72 | 4,75 |
| 25-oct-06 | 17,4 | 18 | 18,4 | 18,5 | 6,86 | 6,58 | 6,81 | 6,73 | 4,68 | 4,4 | 4,5 | 4,59 |
| 08-nov-06 | 17,8 | 17,6 | 19 | 17,7 | 6,97 | 6,72 | 6,8 | 6,84 | 4,46 | 4,46 | 4,81 | 4,54 |
| 06-dic-06 | 17,2 | 17,9 | 18,1 | 17,6 | 6,82 | 6,66 | 6,62 | 6,93 | 4,4 | 4,61 | 4,66 | 4,52 |
| 20-dic-06 | 17,5 | 18,4 | 17,4 | 17 | 6,87 | 6,71 | 6,99 | 7,08 | 4,69 | 5,01 | 4,64 | 4,63 |
| 05-ene-07 | 21 | 19 | 17,4 | 17,4 | 7,63 | 8,18 | 7,17 | 7,12 | 5,21 | 5,45 | 5,21 | 5,35 |
| 17-ene-07 | 17,2 | 18 | 18,3 | 17,6 | 7,06 | 6,99 | 7,08 | 6,93 | 4,68 | 4,53 | 4,61 | 4,81 |
| 31-ene-07 | 17,3 | 16,2 | 16,4 | 17,4 | 7,16 | 6,96 | 7,27 | 7,31 | 3,37 | 5,52 | 5,56 | 4,43 |

Tabla C.1b Parámetros fisicoquímicos medidos en laboratorio de muestras recolectadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

| FECHA | Turbiedad (UTN) | | Color (U P/Cc) | | Fosfatos (mg/L) | | Nitritos (mg/L) | | Nitratos (mg/L) | | Sólidos Suspendedos Totales (mg/L) | |
|------------|-----------------|----------|----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|------------------------------------|----------|
| | AGUA CRUDA | EFLUENTE | AGUA CRUDA | EFLUENTE | AGUA CRUDA | EFLUENTE | AGUA CRUDA | EFLUENTE | AGUA CRUDA | EFLUENTE | AGUA CRUDA | EFLUENTE |
| 07-jun-06 | 16,91 | 2,35 | 105 | 14,50 | 1,1 | 0,2 | 0,04 | 0,01 | 0,7 | 0,2 | nd | nd |
| 14-jun-06 | 7,25 | 1,00 | 60,5 | 11,00 | 0,55 | 0,2 | 0,04 | 0,01 | 0,35 | 0,3 | 21 | 4,5 |
| 21-jun-06 | 5,89 | 1,17 | 53,5 | 5,00 | 0,55 | 0,15 | 0,04 | 0,015 | 0,45 | 0,35 | 12,5 | 1 |
| 28-jun-06 | 9,52 | 0,77 | 75 | 3,00 | 0,4 | 0,15 | 0,035 | 0,01 | 0,45 | 0,1 | 9 | 5 |
| 05-jul-06 | 15,61 | 1,19 | 116,5 | 11,00 | 0,7 | 0,25 | 0,055 | 0,0175 | 0,35 | 0,25 | 15 | 3,5 |
| 12-jul-05 | nd | nd | nd | nd | 0,95 | 0,4 | 0,05 | 0,01 | 0,15 | 0,5 | 14 | 1,5 |
| 19-jul-06 | 12,04 | 0,72 | 72 | 6,50 | 0,4 | 0,05 | 0,04 | 0,01 | 0,25 | 0 | 17,5 | 3,5 |
| 26-jul-06 | 30,77 | 3,10 | 170 | 15,50 | 1,1 | 0,1 | 0,035 | 0,0125 | 0,5 | 0,15 | 12,5 | 2 |
| 02-ag-06 | 21,75 | 1,76 | 135 | 8,00 | 1,4 | 0,2 | 0,045 | 0,015 | 0,75 | 0,25 | 33 | 5 |
| 09-ag-06 | 16,00 | 1,03 | 104,5 | 6,50 | 0,95 | 0,15 | 0,02 | 0,015 | 0,6 | 0,4 | 26,5 | 2,5 |
| 16-ag-06 | 38,64 | 3,46 | 197 | 20,00 | 1 | 0,1 | 0,03 | 0,01 | 0,5 | 0,5 | 19 | 3,5 |
| 23-ag-06 | 22,46 | 3,30 | 203 | 15,00 | 1,4 | 0,15 | 0,04 | 0,01 | 0,45 | 0,2 | 16,5 | 2,5 |
| 30-ag-06 | 41,24 | 2,97 | 218 | 20,50 | 1,45 | 0,05 | 0,045 | 0,01 | 0,3 | 0,1 | 36,5 | 5 |
| 06-sept-06 | 110,40 | 6,48 | 672,5 | 29,5 | 4,6 | 0,3 | 0,11 | 0,01 | 0,45 | 0,25 | 46,5 | 6 |
| 13-sept-06 | 48,06 | 5,8 | 310 | 36 | 2,15 | 0,1 | 0,07 | 0,015 | 0,3 | 0,25 | 101,5 | 5,5 |
| 20-sept-06 | 45,705 | 5,805 | 297,5 | 35,5 | 2,05 | 0,2 | 0,05 | 0,01 | 0,4 | 0,1 | 41 | 7,5 |
| 27-sept-06 | 42,255 | 7,91 | 264,5 | 35 | 1,9 | 0,25 | 0,07 | 0,025 | 0,239 | 0,048 | 54,5 | 7 |
| 11-oct-06 | 77,97 | 1,09 | 479,5 | 8 | 3,7 | 0,05 | 0,09 | 0,01 | 0,95 | 0,2 | 53,5 | 10 |
| 25-oct-06 | 14,06 | 0,835 | 99 | 1 | 0,85 | 0,45 | 0,035 | 0,02 | 0,3 | 0,3 | 46,5 | 5,5 |
| 08-nov-06 | 35,5 | 0,925 | 247,5 | 7 | 2,3 | 0,55 | 0,06 | 0,015 | 0,4 | 0,1 | 28 | 5,5 |
| 06-dic-06 | 9,905 | 0,625 | 73,5 | 6,5 | 0,45 | 0 | 0,025 | 0,01 | 0,75 | 0,55 | 12,5 | 0,25 |
| 20-dic-06 | 6,705 | 0,34 | 56 | 2 | 0,4 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,5 | 0,7 | 9,75 | 1,33 |
| 05-ene-07 | 7,325 | 1,305 | 65 | 18 | 0,3 | 0 | 0,02 | 0,01 | nd | nd | 11,25 | 2,17 |
| 17-ene-07 | 8,665 | 0,67 | 57 | 3 | 0,3 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | nd | nd | 5,8 | 1,70 |
| 31-ene-07 | 10,54 | 0,48 | 83 | 9 | 0,4 | 0 | 0,025 | 0,01 | nd | nd | 13,4 | 0,5 |

nd: no determinado

ANEXO C.2 Resultados microbiológicos

Tabla C.2a Parámetros microbiológicos.- Clorofila-a medida* en laboratorio de muestras recolectadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

| FECHA | A. CRUDA | S. ENTRADA | S. SALIDA | EFLUENTE |
|------------|----------|------------|-----------|----------|
| 14-jun-06 | 9,12 | nd | nd | <LD |
| 21-jun-06 | 14,60 | nd | nd | 1,55 |
| 28-jun-06 | 17,45 | 3,15 | 2,47 | 1,30 |
| 05-jul-06 | 7,95 | 0,79 | 0,73 | 0,69 |
| 12-jul-05 | 5,53 | 0,41 | N/D | PDLR |
| 19-jul-06 | 7,74 | 0,78 | 0,49 | 0,40 |
| 26-jul-06 | 3,00 | 0,57 | 0,01 | PDLR |
| 02-ag-06 | 0,73 | 0,08 | N/D | 0,04 |
| 09-ag-06 | 1,13 | 0,73 | 0,34 | 0,34 |
| 16-ag-06 | 1,34 | 0,92 | 0,37 | 0,33 |
| 23-ag-06 | 0,96 | 0,28 | 0,40 | PDLR |
| 30-ag-06 | 0,27 | 0,07 | 0,02 | 0,02 |
| 06-sept-06 | 0,52 | 0,03 | 0,02 | 0,00 |
| 13-sept-06 | 0,66 | <LD | <LD | 0,02 |
| 20-sept-06 | 1,10 | 0,01 | 0,56 | 0,02 |
| 27-sept-06 | 0,25 | <LD | <LD | 0,02 |
| 11-oct-06 | 0,42 | 0,04 | 0,02 | 0,05 |
| 25-oct-06 | 0,83 | 0,06 | 0,02 | 0,02 |
| 08-nov-06 | 1,04 | 0,11 | 0,02 | PDLR |
| 06-dic-06 | 1,00 | 0,12 | 0,02 | 0,00 |
| 20-dic-06 | 0,90 | 0,08 | 0,00 | 0,01 |
| 05-ene-07 | 0,86 | 0,07 | 0,01 | 0,00 |
| 17-ene-07 | 0,96 | 0,09 | 0,03 | 0,00 |
| 31-ene-07 | 0,28 | 0,05 | 0,01 | 0,00 |

* Unidades $\mu\text{g/L}$

<LD: Inferior al límite de detección

nd: no determinado

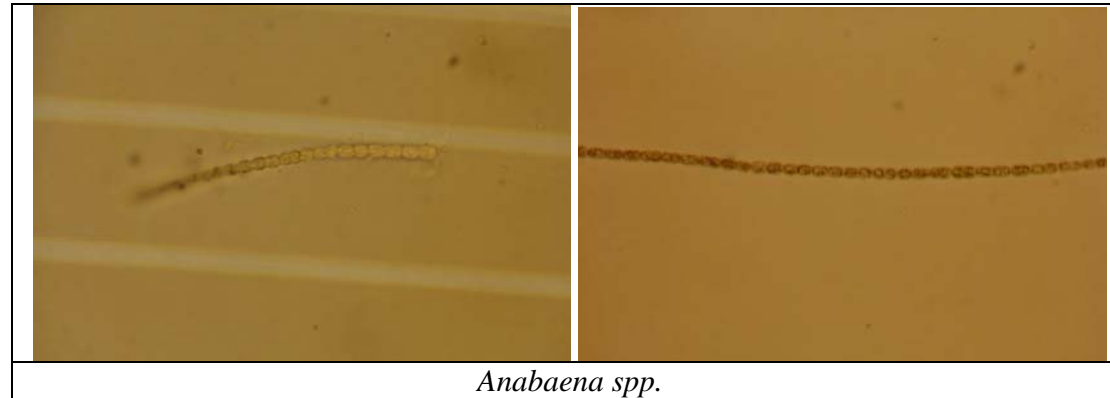
Tabla C.2b Parámetros microbiológicos.- Abundancia relativa de las principales cianobacterias observadas en laboratorio de muestras recolectadas en el agua cruda de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

| FECHA | <i>Cylindrospermopsis sp.</i> | <i>Aphanizomenon sp.</i> | <i>Anabaena sp. 1</i> | <i>Anabaena sp.2</i> | <i>Anabaena spp.</i> | <i>Microcystis sp.</i> | <i>Lyngbya sp.</i> | <i>Woronichinia sp.</i> | <i>Snowella sp.</i> |
|--------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|
| 14-jun-06 | 44,0 | 14,9 | 11,6 | 15,5 | 7,4 | 4,9 | 0,3 | 0,6 | 0 |
| 21-jun-06 | 59,3 | 9,9 | 1,6 | 7,4 | 16,0 | 4,9 | 0,4 | 0,4 | 0 |
| 28-jun-06 | 72,4 | 6,8 | 11,6 | 2,1 | 1,8 | 2,8 | 1,1 | 0,5 | 0 |
| 05-jul-06 | 67,1 | 9,7 | 17,3 | 2,1 | 2,1 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0 |
| 12-jul-05 | 70,1 | 16,6 | 2,6 | 2,6 | 1,4 | 2,8 | 0,6 | 2,6 | 0 |
| 19-jul-06 | 63,2 | 14,0 | 6,8 | 2,6 | 1,7 | 9,2 | 0,7 | 0,4 | 1,3 |
| 26-jul-06 | 82,2 | 10,9 | 0,1 | 2,8 | 1,9 | 0,5 | 0 | 1,4 | 0,1 |
| 02-ag-06 | 60,0 | 5,7 | 1,2 | 0 | 4,2 | 0 | 0,5 | 2,1 | 25,6 |
| 09-ag-06 | 64,4 | 7,8 | 0,14 | 0 | 4,0 | 0,07 | 0,14 | 0,8 | 22,6 |
| 16-ag-06 | 33,4 | 6,9 | 0 | 0 | 2,1 | 0 | 0 | 1,1 | 56,4 |
| 23-ag-06 | 67,6 | 8,2 | 0 | 0 | 8,9 | 0 | 2,3 | 0,2 | 12,7 |
| 06-sept-06 | 63,5 | 11,8 | 0 | 0 | 11,0 | 0,6 | 0 | 0,8 | 12,2 |
| 13-sept-06 | 72,8 | 8,9 | 0 | 0 | 17,8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20-sept-06 | 55,3 | 9,9 | 0 | 0 | 22,8 | 3,2 | 0 | 1,7 | 7,0 |
| 27-sept-06 | 43,2 | 7,3 | 0 | 0 | 32,2 | 13,9 | 0 | 2,2 | 1,1 |
| 11-oct-06 | 64,0 | 6,6 | 0 | 0 | 28,7 | 0,5 | 0 | 0 | 0 |
| 25-oct-06 | 44,1 | 10,7 | 0 | 1,0 | 44,0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 |
| 08-nov-06 | 32,9 | 7,4 | 0 | 2,6 | 57,0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 06-dic-06 | 32,1 | 12,12 | 0 | 0 | 50,3 | 4,2 | 0 | 0 | 0 |
| 20-dic-06 | 32,7 | 15,5 | 0 | 0 | 28,0 | 13,7 | 0,0 | 9,5 | 0,5 |
| 05-ene-07 | 26,9 | 43,2 | 0 | 0 | 16,9 | 5,3 | 0,0 | 7,6 | 0,0 |
| 17-ene-07 | 14,7 | 54,8 | 0 | 0 | 30,0 | 0 | 0 | 0,4 | 0 |
| 31-ene-07 | 22,1 | 32,9 | 0 | 0 | 44,9 | 0 | 0 | 0 | 0 |

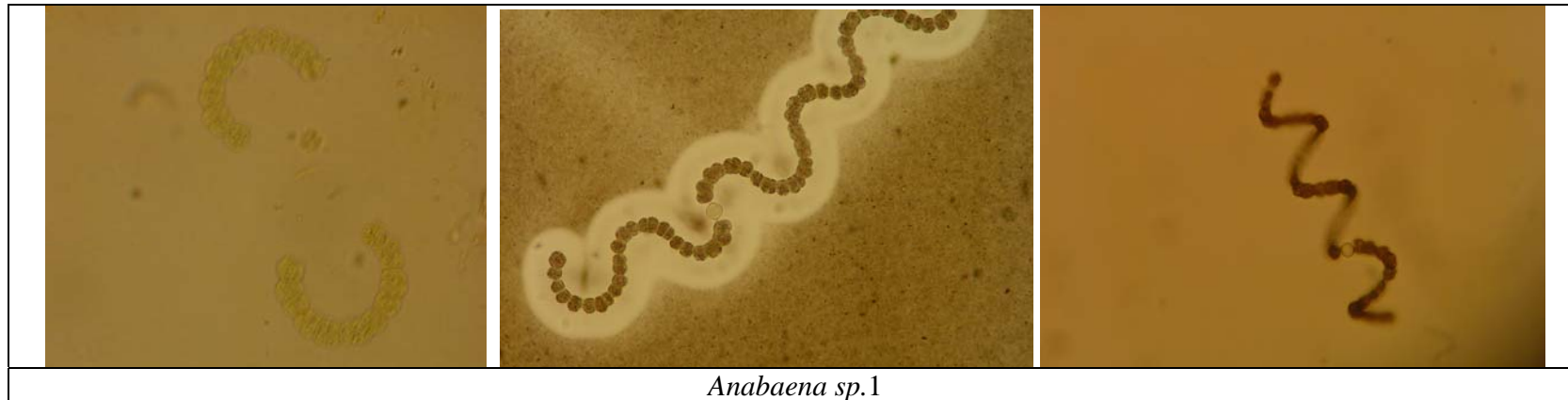
Tabla C.2c Parámetros microbiológicos.- Abundancia relativa de las principales cianobacterias observadas en laboratorio de muestras recolectadas en el efluente de la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

| FECHA | <i>Cylindrospermopsis sp.</i> | <i>Aphanizomenon sp.</i> | <i>Anabaena sp. 1</i> | <i>Anabaena sp. 2</i> | <i>Anabaena spp.</i> | <i>Microcystis sp.</i> | <i>Lyngbya sp.</i> | <i>Woronichinia sp.</i> | <i>Snowella sp.</i> |
|--------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|
| 14-jun-06 | 40,8 | 25,0 | 40,7 | 11,8 | 13,2 | 1,3 | 0 | 0 | 0 |
| 21-jun-06 | 45,9 | 22 | 8 | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 28-jun-06 | 64,7 | 14,6 | 12,6 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 05-jul-06 | 65,4 | 25,4 | 0 | 0 | 9,1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12-jul-05 | 78,6 | 7,8 | 3,9 | 1 | 4,8 | 0 | 1,9 | 0 | 0 |
| 19-jul-06 | 62,5 | 12,4 | 0,9 | 3,3 | | 11,5 | 4,3 | 2,3 | 2,7 |
| 26-jul-06 | 88,7 | 9,1 | 0 | 0 | 2,1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 02-ag-06 | 53,2 | 6,6 | 0 | 0 | 2,0 | 0,3 | 0,3 | 1,6 | 35,9 |
| 09-ag-06 | 52,2 | 4,4 | 0 | 0 | 1,5 | 1,1 | 0 | 1,7 | 39,0 |
| 16-ag-06 | 68,3 | 9,2 | 0 | 0 | 1,1 | 0,4 | 4,0 | 0,7 | 16,2 |
| 23-ag-06 | 74,5 | 7,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,4 | 0 | 11,8 |
| 06-sept-06 | 76,4 | 10,3 | 0 | 0 | 7,3 | 0 | 0 | 0 | 5,9 |
| 13-sept-06 | 66,0 | 16,9 | 0 | 0 | 16,9 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20-sept-06 | 54,8 | 10,3 | 0 | 0 | 19,7 | 4,8 | 0 | 1,4 | 8,9 |
| 27-sept-06 | 58,2 | 11,2 | 0 | 0 | 20,9 | 6,7 | 0 | 2,2 | 0,7 |
| 11-oct-06 | 68,6 | 17,6 | 0 | 0 | 13,7 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 25-oct-06 | 71,8 | 11,6 | 0 | 0 | 16,5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 08-nov-06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 06-dic-06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20-dic-06 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 05-ene-07 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 17-ene-07 | 21,7 | 60,8 | 0 | 0 | 17,4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 31-ene-07 | 10,8 | 86,5 | 0 | 0 | 2,6 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabla C.2c Parámetros microbiológicos.- Microfotografías de las cianobacterias identificadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros” en el periodo de muestreo¹.

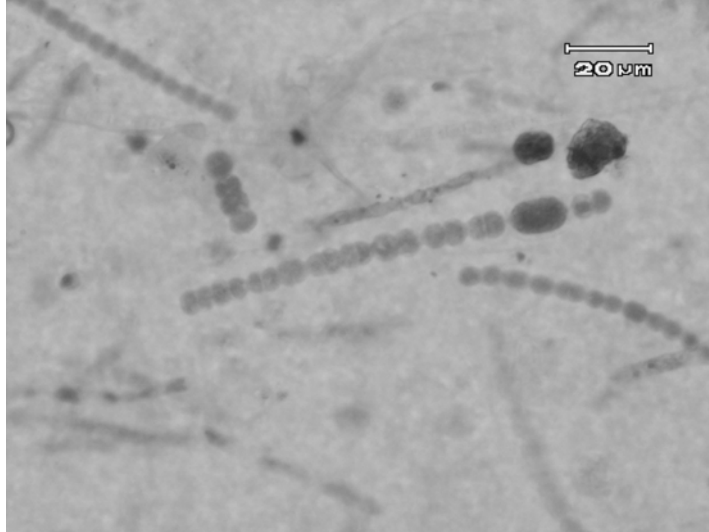
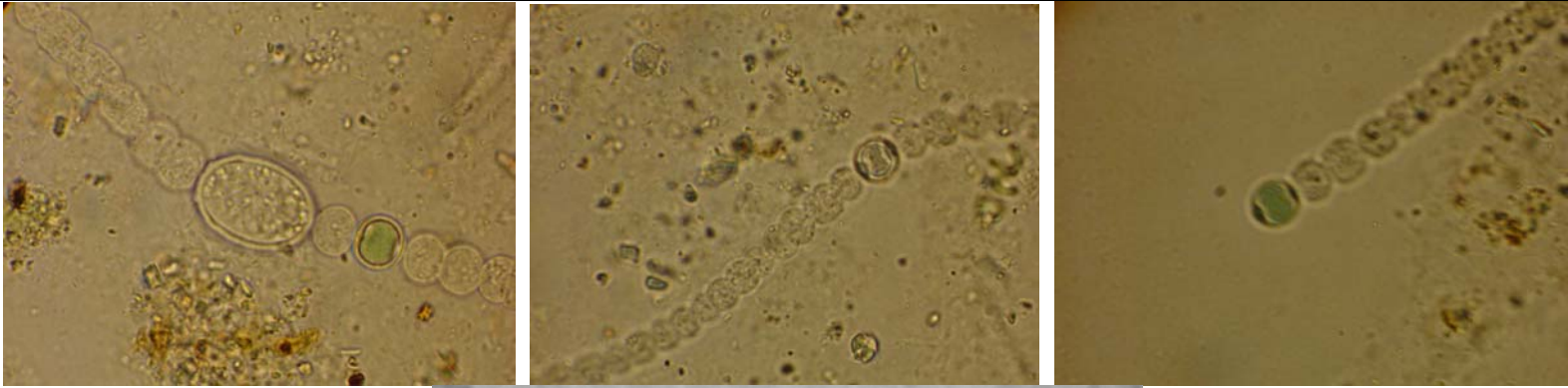


(a)



(b)

¹ Las microfotografías sin escala fueron tomadas con el microscopio óptico en la Planta de Tratamiento de Agua Residual, de la UNAM.
Las microfotografías con escala se tomaron con el microscopio óptico en el Instituto de Geología de la UNAM.



Anabaena sp. 2

(c)



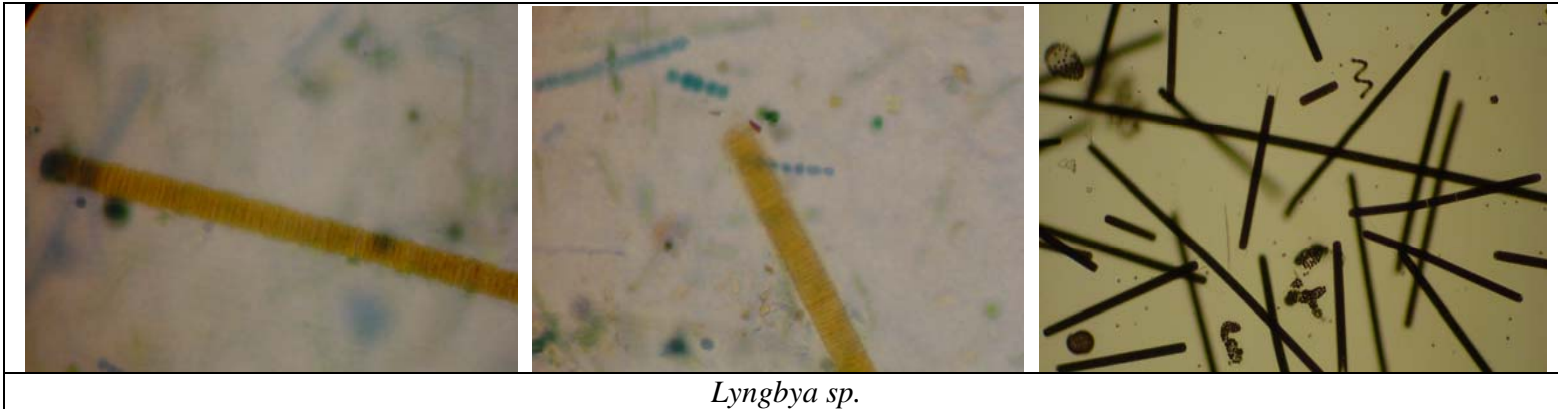
Aphanizomenon sp.

(d)



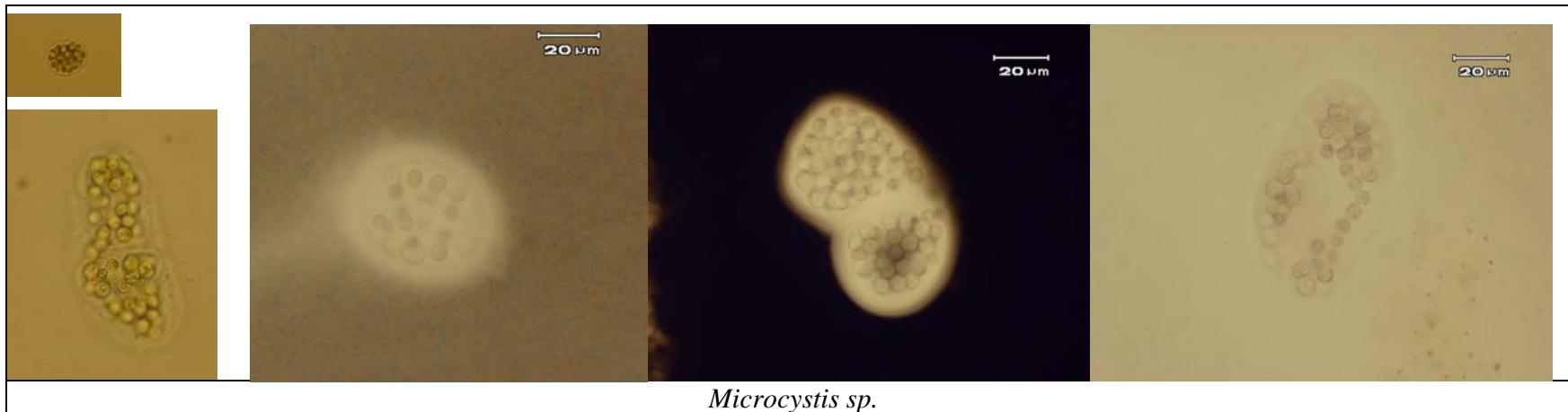
Cyilindrospermopsis sp.

(e)



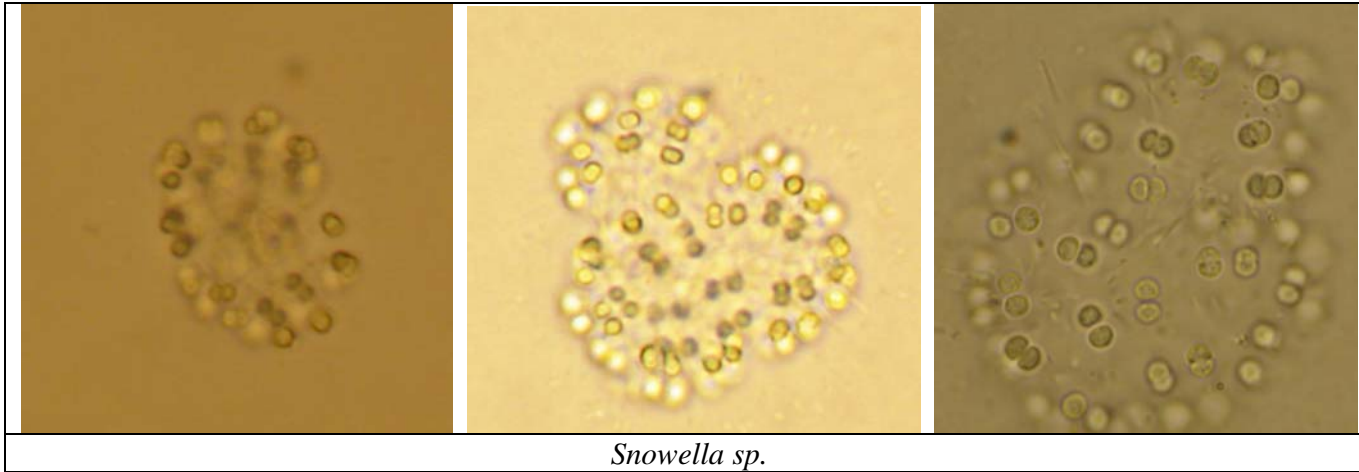
Lyngbya sp.

(f)



Microcystis sp.

(g)



Snowella sp.

(h)



Woronichinia sp.

(i)

ANEXO C.3 Resultados de metabolitos de cianobacterias en agua recolectada en la Planta Potabilizadora “Los Berros” (2-metilisoborneol y geosmina) por el método de microextracción en fase sólida-cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Tabla C.3a Resultados de metabolitos de cianobacterias.- 2-metilisoborneol y geosmina medidos en laboratorio de muestras recolectadas en la Planta Potabilizadora “Los Berros”.

| FECHA | AGUA CRUDA | | SEDIMENTADOR ENTRADA | | SEDIMENTADOR SALIDA | | EFLUENTE | |
|------------|--------------|------------|----------------------|------------|---------------------|------------|--------------|------------|
| | 2-MIB (ng/L) | GEO (ng/L) | 2-MIB (ng/L) | GEO (ng/L) | 2-MIB (ng/L) | GEO (ng/L) | 2-MIB (ng/L) | GEO (ng/L) |
| 28-jun-06 | 3,36 | 26,66 | <LD | 17,02 | <LD | 18,76 | 0,33 | 19,78 |
| 05-jul-06 | 149,51 | 230,82 | 0,09 | 18,35 | <LD | 16,07 | 1,38 | 21,09 |
| 12-jul-05 | 322,55 | 436,10 | 213,29 | 400,61 | 9,44 | 27,99 | 8,23 | 22,61 |
| 19-jul-06 | 191,88 | 259,64 | 105,16 | 207,10 | 2,62 | 28,03 | 1,47 | 13,79 |
| 26-jul-06 | 58,58 | 78,49 | <LD | 11,19 | <LD | 6,41 | <LD | 3,73 |
| 02-ag-06 | 91,66 | 88,24 | 49,90 | 62,49 | 51,13 | 67,27 | 37,25 | 57,82 |
| 09-ag-06 | 94,22 | 100,56 | 38,64 | 72,53 | 34,51 | 60,76 | 16,33 | 49,73 |
| 16-ag-06 | 34,49 | 88,38 | 42,36 | 63,96 | 24,35 | 35,03 | 23,50 | 31,38 |
| 23-ag-06 | 125,31 | 120,84 | 82,56 | 98,65 | 56,54 | 78,61 | 55,77 | 72,91 |
| 30-ag-06 | 116,53 | 99,25 | 76,51 | 111,25 | 77,86 | 103,98 | 76,55 | 101,30 |
| 06-sept-06 | 112,43 | 82,82 | 48,60 | 63,70 | 42,72 | 66,40 | 42,36 | 59,07 |
| 13-sept-06 | 27,79 | 51,77 | 25,69 | 51,52 | 23,10 | 30,04 | 29,25 | 34,20 |
| 20-sept-06 | 105,87 | 48,04 | 46,30 | 43,91 | 41,76 | 39,58 | 30,85 | 34,19 |
| 27-sept-06 | 70,64 | 65,33 | 36,54 | 64,53 | 34,96 | 63,32 | 32,56 | 56,69 |
| 11-oct-06 | 45,18 | 28,39 | 19,27 | 26,48 | 16,12 | 19,06 | 14,82 | 2,85 |
| 25-oct-06 | 40,48 | 44,34 | 38,40 | 35,96 | 28,41 | 29,01 | 27,46 | 27,59 |
| 08-nov-06 | 36,76 | 41,69 | 36,97 | 38,03 | 43,90 | 33,46 | 19,35 | 22,38 |
| 06-dic-06 | 158,39 | 50,65 | 50,84 | 48,53 | 30,86 | 22,38 | 27,68 | 24,14 |
| 20-dic-06 | 63,23 | 32,57 | 33,25 | 28,48 | 25,68 | 25,11 | 34,12 | 28,74 |

<LD: Inferior al límite de detección

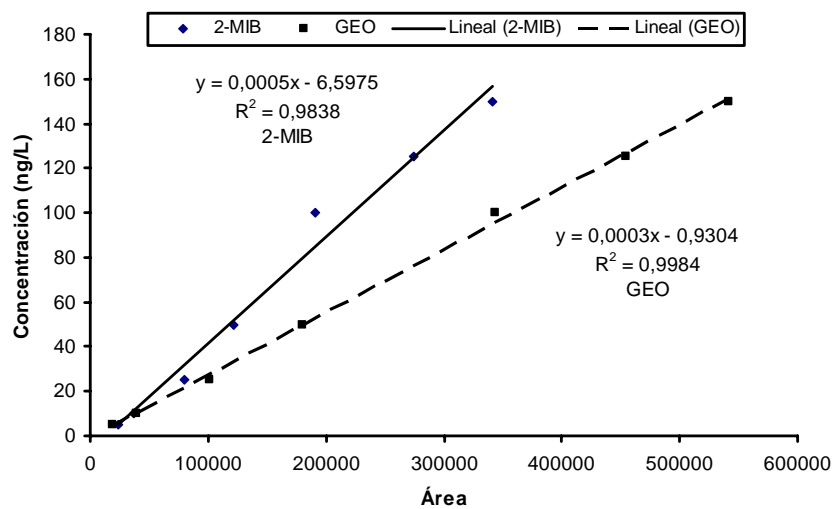


Fig. C.3 Curva de calibración de 2-metilisoborneol y geosmina.

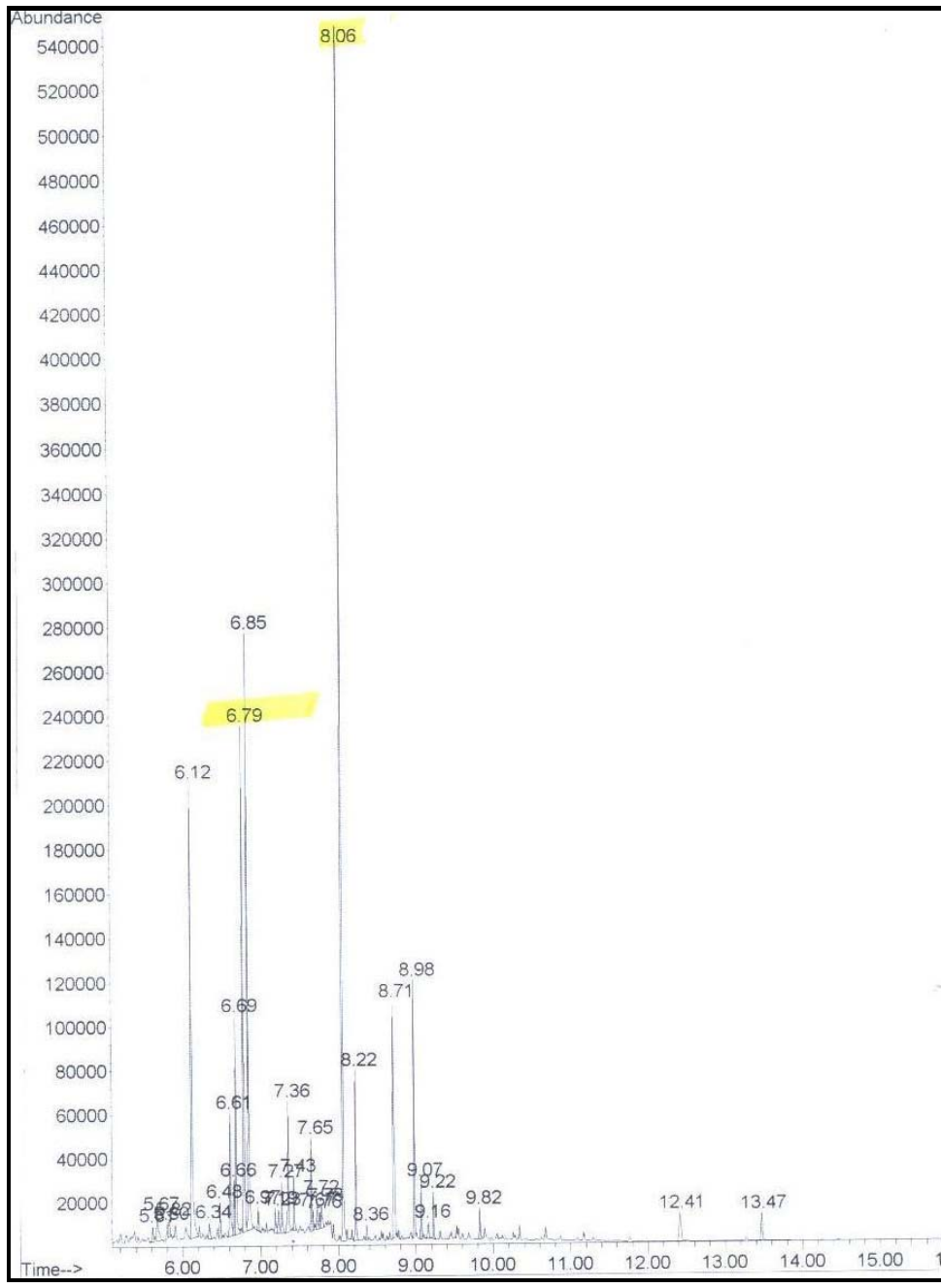
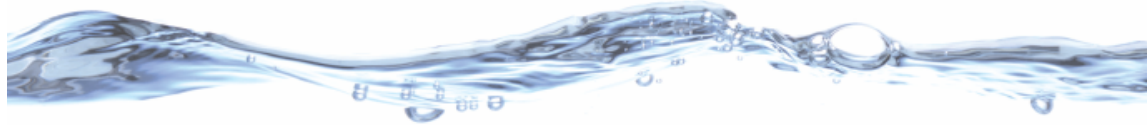


Fig. C.3a Cromatograma de 2-metilisoborneol (tiempo de retención 6.79 min) y geosmina (tiempo de retención 8.06 min).

Tabla C.3b Norma japonesa para 2-metilisoborneol y geosmina en agua potable.

14. Reference



14-5 Water Quality Standards 水質基準等

1. Potable Water Quality Standard Items ; 50items 基準項目;50項目

(established May 30, 2003 ; enforced April 1, 2004)

水質基準に関する省令 (厚生労働省令第101号 : 2003年5月30日公布, 2004年4月1日施行)

There are two main objectives in water quality management; the first is to prevent any adverse effects on people's health; the second is to avoid any inconvenience to the public. Items and values listed in the Standard are determined from these objectives.

水質基準項目には、人の健康に影響を及ぼす可能性及び利用上障害をきたす可能性がある50項目が設定されている。

| NO. | Items 項目 | Standard Values 基準値 | Remarks 備考 |
|-----|----------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------|
| 1 | Standard Plate Count 一般細菌 | 100 cfu/mL (MAX)以下 | Index of pathogenic organisms 病原生物の指標 |
| 2 | Coliform 大腸菌 | Not to be detected 検出されないこと | |
| 3 | Cadmium カドミウム及びその化合物 | 0.01 mg/L (MAX) 以下 | Inorganic substances & Heavy metal 無機物・重金属 |
| 4 | Mercury 水銀及びその化合物 | 0.0005 mg/L (MAX) 以下 | |
| 5 | Selenium セレン及びその化合物 | 0.01 mg/L (MAX) 以下 | |
| 6 | Lead 鉛及びその化合物 | 0.01 mg/L (MAX) 以下 | |
| 7 | Arsenic ヒ素及びその化合物 | 0.01 mg/L (MAX) 以下 | |
| 8 | Chromium (Ⅵ) 六価クロム化合物 | 0.05 mg/L (MAX) 以下 | |
| 9 | Cyanide ion and Cyanogen chloride シアン化物イオン及び塩化シアン | 0.01 mg/L (MAX) 以下 | |
| 10 | Nitrate nitrogen and Nitrite nitrogen 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素 | 1.0 mg/L (MAX) 以下 | |
| 11 | Fluoride フッ素及びその化合物 | 0.8 mg/L (MAX) 以下 | |
| 12 | Boron ホウ素及びその化合物 | 1.0 mg/L (MAX) 以下 | |
| 13 | Carbon tetrachloride 四塩化炭素 | 0.002 mg/L (MAX) 以下 | Organic chemicals 一般有機物 |
| 14 | 1,4-Dioxane 1,4-ジオキサン | 0.05 mg/L (MAX) 以下 | |
| 15 | 1,1-Dichloroethylene 1,1-ジクロロエチレン | 0.02 mg/L (MAX) 以下 | |
| 16 | cis-1,2-Dichloroethylene シス-1,2-ジクロロエチレン | 0.04 mg/L (MAX) 以下 | |
| 17 | Dichloromethane ジクロロメタン | 0.02 mg/L (MAX) 以下 | |
| 18 | Tetrachloroethylene テトラクロロエチレン | 0.01 mg/L (MAX) 以下 | |
| 19 | Trichloroethylene トリクロロエチレン | 0.03 mg/L (MAX) 以下 | |
| 20 | Benzene ベンゼン | 0.01 mg/L (MAX) 以下 | |
| 21 | Chloroacetic acid クロロ酢酸 | 0.02 mg/L (MAX) 以下 | |
| 22 | Chloroform クロロホルム | 0.06 mg/L (MAX) 以下 | |
| 23 | Dichloroacetic acid ジクロロ酢酸 | 0.04 mg/L (MAX) 以下 | |
| 24 | Dibromochloromethane ジブロモクロロメタン | 0.1 mg/L (MAX) 以下 | |
| 25 | Bromate 臭素酸 | 0.01 mg/L (MAX) 以下 | |
| 26 | Total trihalomethane 総トリハロメタン | 0.1 mg/L (MAX) 以下 | |
| 27 | Trichloroacetic acid トリクロロ酢酸 | 0.2 mg/L (MAX) 以下 | |
| 28 | Bromodichloromethane ブロモジクロロメタン | 0.03 mg/L (MAX) 以下 | |
| 29 | Bromoform ブロモホルム | 0.09 mg/L (MAX) 以下 | |
| 30 | Formaldehyde ホルムアルデヒド | 0.08 mg/L (MAX) 以下 | |
| 31 | Zinc 亜鉛及びその化合物 | 1.0 mg/L (MAX) 以下 | Color 着色 |
| 32 | Aluminum アルミニウム及びその化合物 | 0.2 mg/L (MAX) 以下 | |
| 33 | Iron 鉄及びその化合物 | 0.3 mg/L (MAX) 以下 | |
| 34 | Copper 銅及びその化合物 | 1.0 mg/L (MAX) 以下 | Taste 味 |
| 35 | Sodium ナトリウム及びその化合物 | 200 mg/L (MAX) 以下 | |
| 36 | Manganese マンガン及びその化合物 | 0.05 mg/L (MAX) 以下 | Color 着色 |
| 37 | Chloride ion 塩化物イオン | 200 mg/L (MAX) 以下 | |
| 38 | Calcium, Magnesium, etc. (Hardness) カルシウム、マグネシウム等(硬度) | 300 mg/L (MAX) 以下 | Taste 味 |
| 39 | Total residue 蒸発残留物 | 500 mg/L (MAX) 以下 | |
| 40 | Anionic surface active agent 陰イオン界面活性剤 | 0.2 mg/L (MAX) 以下 | Foaming 発泡 |
| 41 | Geosmin ジェオスミン | 0.00001 mg/L (MAX) 以下 | |
| 42 | 2-Methylisoborneol 2-メチルイソボルネオール | 0.00001 mg/L (MAX) 以下 | Odor 臭気 |
| 43 | Non-ionic surface active agent 非イオン界面活性剤 | 0.02 mg/L (MAX) 以下 | |
| 44 | Phenols フェノール類 | 0.005mg/L (MAX) 以下 | Odor 臭気 |
| 45 | Organic substances (Total Organic Carbon) 有機物 (全有機炭素 (TOC) の量) | 5 mg/L (MAX) 以下 | |
| 46 | pH value pH値 | 5.8(Min)以上-8.6 (MAX)以下 | Fundamental physical properties 基礎的性状 |
| 47 | Taste 味 | 異常でないこと Not abnormal | |
| 48 | Odor 臭気 | 異常でないこと Not abnormal | |
| 49 | Color 色度 | 5度以下 5degree (MAX) | |
| 50 | Turbidity 濁度 | 2度以下 2degree (MAX) | |

ANEXO C.4 Resultados de cianotoxinas en agua recolectada en la Planta Potabilizadora “Los Berros”. (anatoxina-a, cilindrospermopsina y microcistina) por el método de extracción en fase sólida-cromatografía de líquidos con detector de fotiododos.

→ **Anatoxina-a:**

Tabla C.4a Resultados de anatoxina-a.

| Fecha | Área | Tiempo de retención | Concentración (µg/L) |
|----------------|---------|---------------------|----------------------|
| 14-jun-06 (AC) | 120.18 | 9.16 | 9.06 |
| 05-jul-06 (AC) | 560.23 | 9.17 | 57.55 |
| 05-jul-06 (SE) | 171.69 | 9.16 | 14.73 |
| 12-jul-06 (AC) | 1211.81 | 9.16 | 129.35 |
| 19-jul-06 (AC) | 101.467 | 9.16 | 6.99 |

AC: Agua Cruda, SE: Sedimentador entrada

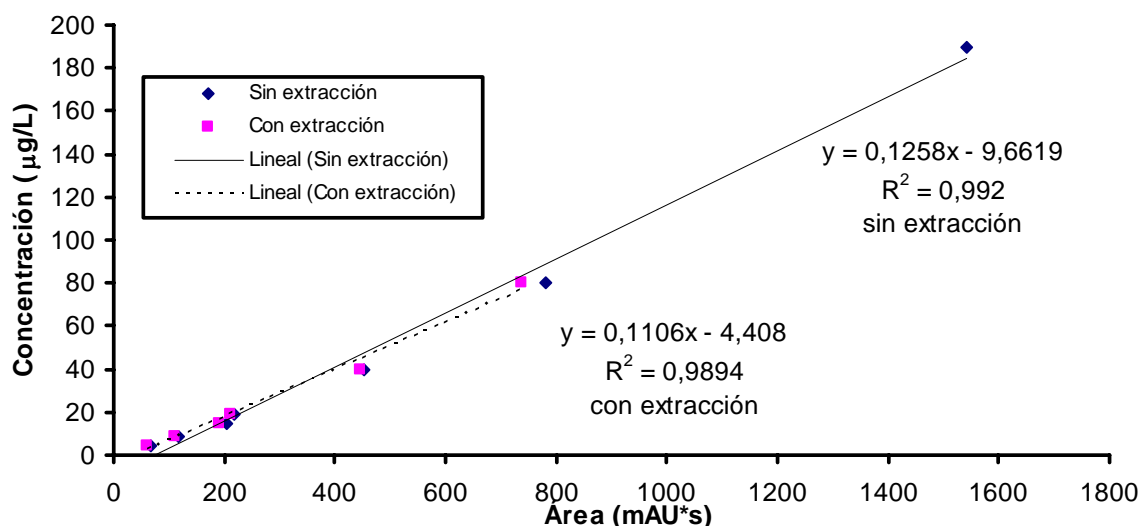


Fig. C.4a Curva de calibración de anatoxina-a².

Nota: Porcentaje de extracción: 95%

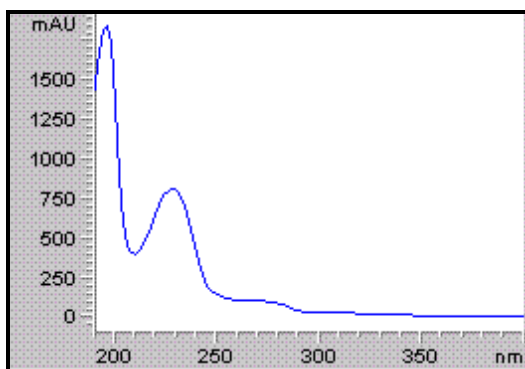


Fig. C.4b Espectro ultravioleta de anatoxina-a.

² La curva de calibración sin extracción fue con agua destilada.

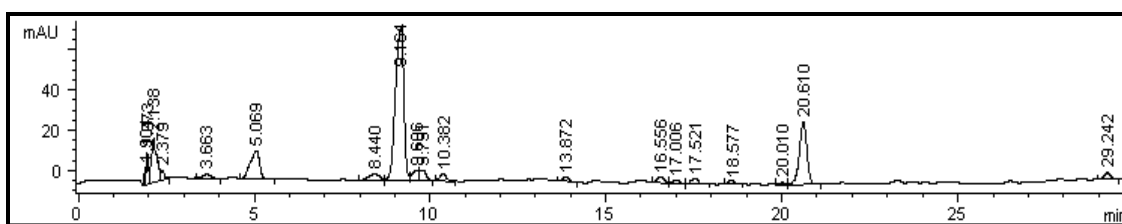


Fig. C.4c Cromatograma de anatoxina-a (tiempo de retención: 9.164 min).

→ **Cilindrospormopsina:**

Tabla C.4b Resultados de cilindrospormopsina*.

| FECHA | AGUA CRUDA | S. ENTRADA | S. SALIDA | EFLUENTE |
|------------|------------|------------|-----------|----------|
| 14-jun-06 | 21,96 | nd | nd | 0,75 |
| 21-jun-06 | 27,53 | nd | nd | 0,11 |
| 28-jun-06 | 37,99 | 19,56 | 8,11 | 0,24 |
| 05-jul-06 | 52,50 | 41,43 | 27,89 | 8,45 |
| 12-jul-05 | 74,87 | 49,99 | 21,38 | 12,01 |
| 19-jul-06 | 44,26 | 30,96 | 18,44 | 7,03 |
| 26-jul-06 | 36,69 | 24,19 | 9,88 | 0,67 |
| 02-ag-06 | 22,98 | 10,78 | 4,27 | 0,26 |
| 09-ag-06 | 20,19 | 10,62 | 0,77 | 0,00 |
| 16-ag-06 | 17,84 | 11,50 | 3,88 | 0,24 |
| 23-ag-06 | 17,37 | 7,38 | 0,12 | <LD |
| 30-ag-06 | 16,88 | 8,50 | 0,03 | <LD |
| 06-sept-06 | 16,50 | 11,05 | 1,23 | <LD |
| 13-sept-06 | 10,79 | 4,38 | 0,02 | <LD |
| 20-sept-06 | 9,95 | 0,92 | PDLR | <LD |
| 27-sept-06 | 0,99 | <LD | <LD | <LD |
| 11-oct-06 | 0,33 | <LD | <LD | <LD |

*Unidades µg/L

<LD: Inferior al límite de detección

nd: no determinado

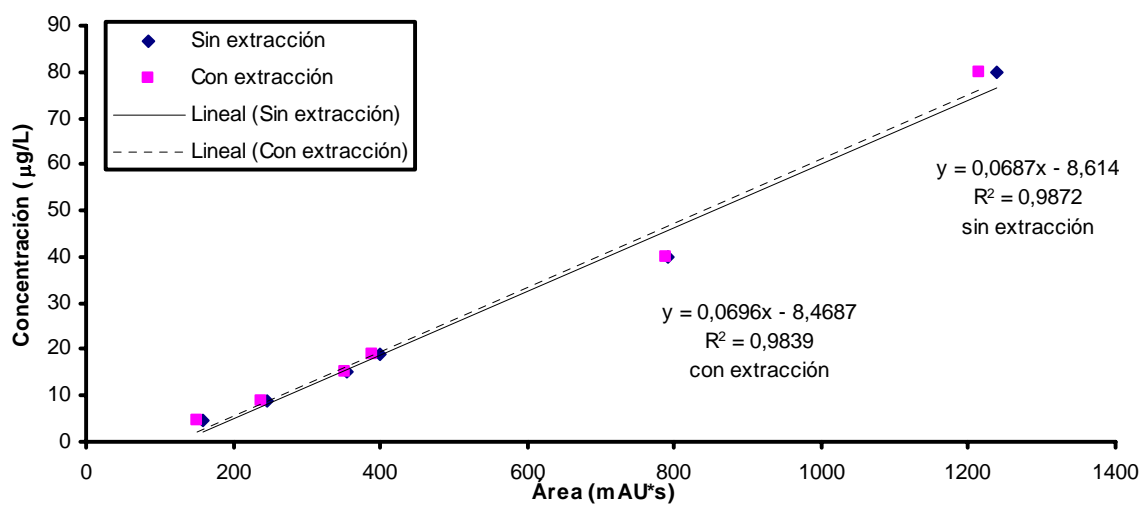


Fig. C.4d Curva de calibración de cilindrospermopsina³.

Nota: Porcentaje de extracción: 98%

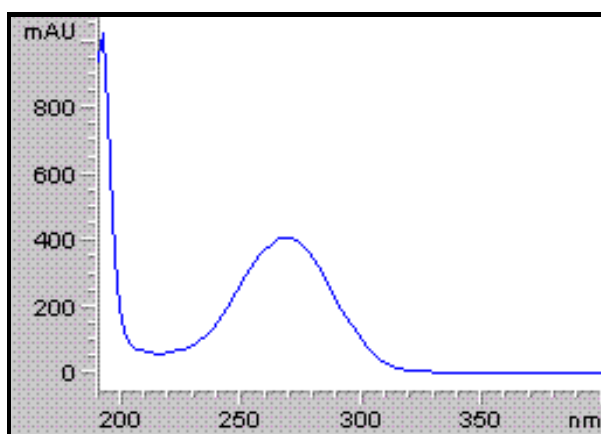


Fig. C.4e Espectro ultravioleta de cilindrospermopsina.

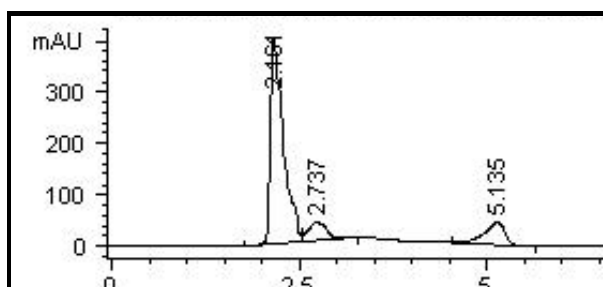


Fig. C.4f Cromatograma de cilindrospermopsina.

³ La curva de calibración sin extracción fue con agua destilada.

➔ **Microcistina:**

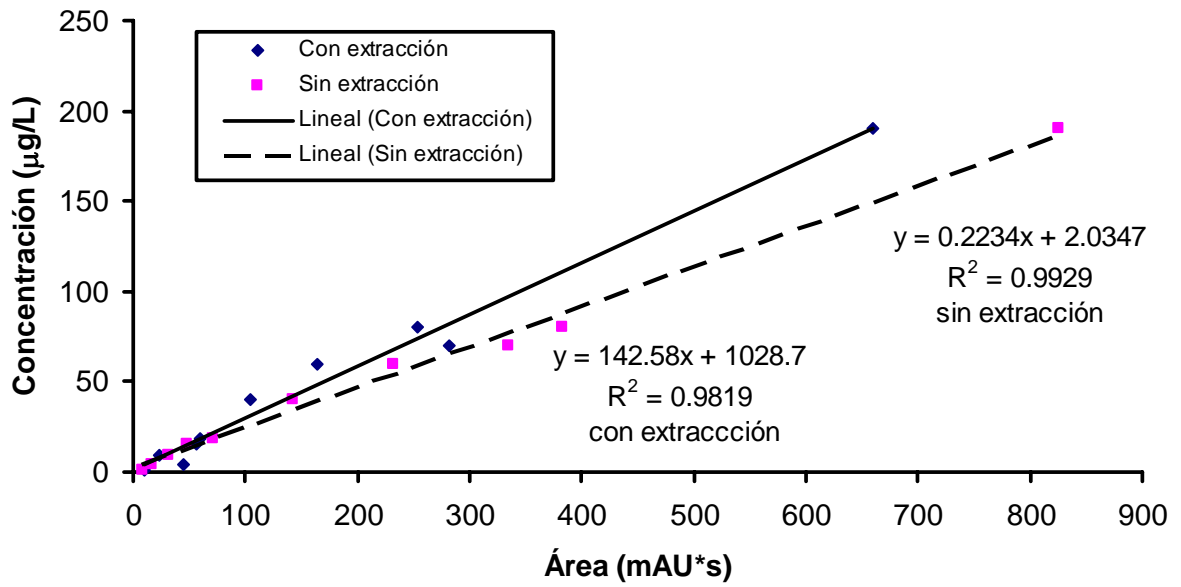


Fig. C.4g Curva de calibración de microcistina⁴.

Nota: Porcentaje de extracción: 72%

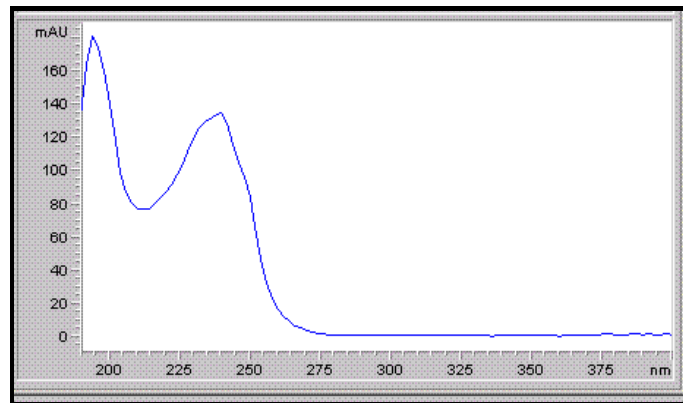


Fig. C.4h Espectro ultravioleta de microcistina.

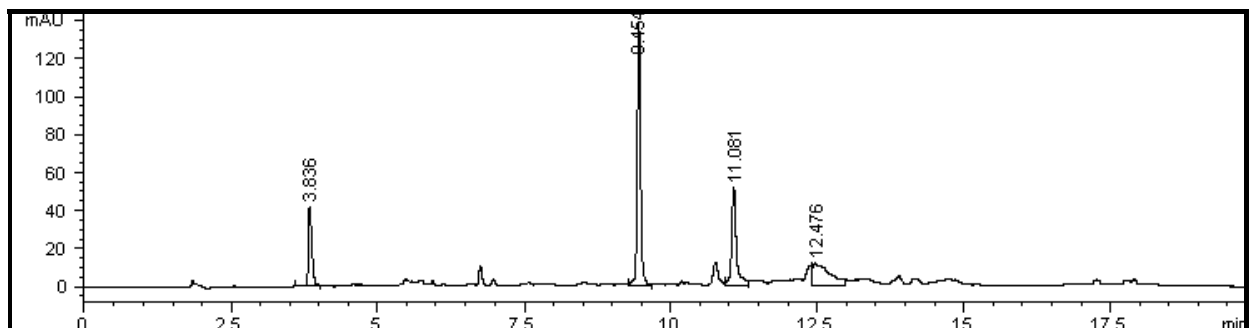


Fig. C.4i Cromatograma de microcistina.

⁴ La curva de calibración sin extracción fue con agua destilada.

BIBLIOGRAFÍA

1. Andersen, P., 1996. Design and implementation of some harmful algal monitoring systems, IOC Technical Series No. 44, UNESCO, Francia.
2. Aldridge, K., Brookes, J., Ganf G., 2003. Structure and function of mediterranean atreama along a rural-urging gradient; influence on phosphorus dynamic. Joint Australian Society for Limnology and New Zealand Limbological Society Congress, New Zealand.
3. Aranda, R.R., Kubwabo, C., Benoit, F.M., 2003. Extraction of 15 microcystins and nodularina using immunoaffinity columns. *Toxicon* 42, 587-599.
4. Bandala, E.R., Martínez, D., Martínez, E., Dionysiou, D.D., 2004. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. *Toxicon* 43, 829-832.
5. Barco, M., Lawton, L.A., Rivera, J., Caixach, J., 2005. Optimization of intracellular microcystins extraction for their subsequent analysis by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1074, 23-30.
6. Baudin I., Cagnard, O., Grandguillaume, J.J., Do-Quang, Z., 2006. Algae and associated toxins & metabolites: methodology for risk assessment and risk management. *Water Practice & Technology* 1 (4), 1-12.
7. Bernezeau, F. 1994. Can microcystins enter drinking water distribution systems In D.A. Steffenes and B.C. Nicholson [Eds.] Toxic Cyanobacteria, Current Status of Research and Management. Proceedings of an International Workshop, Adelaide, Australia, American Water Works Association Research Foundation, Australia Centre for Water Quality Research, Centre for Water Research, Belgium.
8. Bernhardt, H., Clasen, J. 1991. Flocculation of micro-organisms. *J. Water SRT Aqua* 40 (22), 76-87.
9. Brenton, C. N., Burch, M.C., 2001. Evaluation of Analytical Methods for Detection and quantification of cyanotoxins in relation to Australian drinking water guidelines. Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment, Australia.
10. Bogialli, S., Bruno, M., Curini, R., Di Corica, A., Laganà, R., 2006. Simple and rapid determination of anatoxin-a in lake water and fish muscle tissue by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1122, 180-185.
11. Chen, J., Xie, P., Guo, L., Zheng, L., Ni, L., 2005a. Tissue distributions and seasonal dynamics of the hepatotoxic microcystins-LR and RR in a freshwater snail (*Bellamya aeruginosa*) from a large shallow, eutrophic lake of subtropical China. *Enviromental Pollution* 134, 423-430.

12. Chen, X., Xiao, B., Liu, J., Fang, T., Xu, X., 2005b. Kinetics of the oxidation of MCRR by potassium permanganate. *Toxicon* 45, 911-917.
13. Chorus, I., Bartram, J., 1999. *Toxic Cyanobacteria in Water*, Spon Press, Gran Bretaña.
14. Chorus, I., Heinze, R., Hübner, R., Schmidt, W., Pietsch, J., 2001. Elimination of microcystins at Dörtendord: conventional treatment and pilot experimental treatment system. En: Chorus I. (Ed.), *Cyanotoxins*. Springer, Berlin.
15. CNA, 1998. Estudio limnológico de la presa Valle de Bravo, Comisión Nacional del Agua, México.
16. CNA, 2001. Aguas del Valle de México y Sistema Cutzamala, Comisión Nacional del Agua, México.
17. CNA, 2002. Muestreos biológicos en las presas Valle de Bravo, Villa Victoria y el Bosque del Sistema Cutzamala, Comisión Nacional del Agua, México.
18. CNA, 2005. Monitoreo biológico de las presas Valle de Bravo, Villa Victoria y el Bosque del Sistema Cutzamala en el año 2005 y adecuación del modelo matemático para la presa Villa Victoria, segunda etapa, Comisión Nacional del Agua, México.
19. CNA, 2007. Estadística del agua en México, Comisión Nacional del Agua, México.
20. Codd, G. 2000. Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritization of eutrophication control. *Ecological Engineering* 16, 51-60.
21. Codd, G.A., Azevedo, S.M.F.O., Bagchi, S.N., Burch, M.D., Carmichael, W.W., Harding, W.R., Kaya, K., y Utkilen, L., 2005a. CYANONET. A global network for cyanobacterial bloom and toxin risk management, Technical Documents in Hydrology 76, UNESCO, Paris.
22. Codd, G.A., Bell, S.G., Kaya, K., Ward, C.J., Beattie, K.A., Metcalf, J.S., 1999. Cyanobacterial toxins, exposure routes and human health. *Eur. J. Phycol* 34(4), 405-415.
23. Codd, G., Morrison, L., Metcalf, J.S., 2005b. Cyanobacterial toxins: risk management for health protection. *Toxicology and Applied Pharmacology* 203, 264-272.
24. Codd, G.A., Ward, C.J., Bell, S.G., 1997. Cyanobacterial toxins: occurrence, modes of action, health effects and exposure routes. In: Seiler, J.P., Vilanova, E. (Eds.), *Applied Toxicology: Approaches Through Basic Science*, *Arch. Toxicol. Suppl.* 19, 399-410.
25. Cohen, S.G., Reif, C.B., 1953. Cutaneous sensitization to blue-green algae. *J. Allergy* 24(5), 452-457.
26. Croll, B, Hart, J. 1996. Algal toxins and customers. Papper presented at the UKWIR-AWWARF Technology Transfer Conference, Philadelphia.

27. Drikas, M., Chow, C.K.W., House, J., Burch, M.D., 2001. Toxic Cyanobacteria, *J. Am. Water Work Assoc.* 93 (2), 100-111.
28. Drinking Water Standards for New Zealand, 2005. Ministry of Health, New Zealand.
29. E.P.A., Agencia de Protección al Medio Ambiente, 1997. Criterios de Calidad de Agua. E.P.A. Washington.
30. Falconer, I.R., Runnegar, M., Buckely, T., Huyn V., Bradshaw P., 1989. Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing cyanobacterial blooms. *J. Am. Water Work Assoc.* 81 (2), 102-105.
31. Fastner, J., Heinze, R., Humpage, A.R., Mischke, U., Eaglesham, G.K., Chorus, I., 2003. Cylindrospermopsin occurrence in two German lakes and preliminary assessment of toxicity and toxin production of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanobacteria) isolates. *Toxicon* 42, 313-321.
32. Fernández, A. H., 2004. Cálculo de probabilidades y estadística. Ariel, Barcelona.
33. Furey, A., Crowley, J., Hamilton, B. Lehane, M., James, K., 2006. Strategies to avoid the miss-identification of anatoxin-a using mass spectrometry in the forensic investigation of acute neurotoxic poisoning. *Journal of Chromatography A* 1082, 91-97.
34. Gkelis, S., Lanaras, T., Sivonen, K., 2006. The presence of microcystins and other cyanobacterial bioactive peptides in aquatic fauna collected from Greek freshwater. *Aquatic Toxicology* 78, 32-41.
35. Gómez, H., 1999. Método por HPLC para el análisis de microcistinas en sedimentos, Facultad de Química, [apuntes], UNAM, México.
36. Gugger, M., Lenoir, S., Berger, C., Ledreux, A., Drua, J.F., Humbert, J.F., Guette, C., Bernard, C., 2005. First report in a river in France of the benthic cyanobacterium *Phormidium favosum* producing anatoxin-a associated with dog neurotoxicosis. *Toxicon* 45, 919-928.
37. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2006. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment, Canada.
38. Hammer, M.J., 1996. Water and Wastewater Technology, Prentice Hall, USA.
39. Harris, D.C., 2001. Análisis Químico Cuantitativo, Reverté, España.e
40. Hart, J., Stott, P., 1993. Microcystin-LR removal from water. Report FR 0367, Foundation for water research, Marlow, UK.
41. Hawkes, C. V., 2002. Biological soil crusts and their interactions with vascular plants in xeric Florida Shrubland. Thesis Doctor of Philosophy, University of Pennsylvania, USA.

42. Hawkins, P.R., Chandrasena, N.R., Jones, G.J., Humpage, A.R., Falconer, R.I., 1996. Isolation and toxicity of *Cylindrospermopsis raciborskii* from an ornamental lake. *Toxicon* 35 (3), 341-346.
43. Heise, H., 1949. Symptoms of hay fever caused by algae. *J Allergy* 20(5), 383-385.
44. Himberg, K., Keijola, A.M.M, Hiisvrita, L., Pyysalo, H., Siovonon, K., 1989. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Mycrocystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study. *Wat. Res.* 23 (8), 979-984.
45. Ho, S. W., 2004. The removal of cyanobacterial metabolites from drinking water using ozone and granular activated carbon. A thesis doctor of philosophy in Applied Science. University of South Australia, Australia.
46. Hoeger, S.J., Dietrich, D.R., Hietfeld, T., 2002. Effect of ozonation on the removal of cyanobacterial toxins during drinking water treatment. *Environmental Health Perspectives* 110 (11), 1127-1132.
47. Hoeger, S.J, Hitzfeld, B.C., Dietrich, D.R., 2005. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants. *Toxicology and Applied Pharmacology* 203, 231-242.
48. Hong, H.C., Liang, Y., Han, A., Mazumber A., Wong, M.H., 2007. Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong King's drinking water). *Science of the Total Environment* 385 (3), 48-54.
49. Höger, S., 2003. Problems during drinking water treatment of cyanobacterial-loaded surface waters: Consequences for human health. Thesis Doktors der Naturwissenschaften Universität Konstanz, Germany.
50. Humm, J.H., Wicks, R.S., 1980. Introduction and guide to the marine blue green algae. John Wiley and Sons, USA.
51. Humpage, A.R, Fenech, M., Thomas, P., Falconer, R.I., 2000. Micronucleus induction and chromosome loss in transformed human white cells indicate clastogenic and aneugenic action of the cyanobacterial toxin, cylindrospermopsin. *Mutation Research* 472, 155-161.
52. James, K. J., Furey, A., Sherlock, I.R., Stack, M. A., Twoling, M., Caudewell, B. F., Skulberg, O. M., 1998. Sensitive determination of anatoxin-a, homoanatoxin-a and their degradation products by liquid chromatography with fluorimetric detection. *Journal of Chromatography A* 798, 147-157.
53. James, K., Sherlock, I. R., Stack, M., 1997. Anatoxin-a in Irish freshwater and cyanobacteria, determined using a new fluorimetric liquid chromatographic method. *Toxicon* 35, 963-971.

54. Jungblut, A.D., Hoeger, S., Mountfort, D., Hitzfeld, B.C., Dietrich, D.R., Neilan, B.A., 2006. Characterization of microcystins production in an Antarctic cyanobacterial mat community. *Toxicon* 47, 271-278.
55. Jurczak, T., Tarezyńska, M., Izydorezyk, K., Mankiewicz J., Zalewski, M., Meriluoto, J., 2005. Elimination of microcystins by water treatment processes examples from Sulejow Reservoir, Poland. *Water Research* 39, 2394-2406.
56. Karjalainen, M., 2006. Fate and effects of *Nodularia spumigena* and its toxin, nodularin, in Baltic Sea planktonic food webs. Finish Institute of Marine Research, Finlandia.
57. Keijola, A.M., Himberg, K., Esala, A.L., Sivonen, K., Hiisvirta, L., 1988. Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot-scale experiments. *Tox. Assess* 3, 643-656.
58. Klaußen, C., Nicolaisen, M. H., Strobel, B. W., Warnecke, F., Nielsen, J. L., Jørgensen, N., 2005. Abundance of actinobacteria and production of geosmin and 2-methylisoborenonol in Danish streams and fish ponds. *Microbiology Ecology* 52, 265-278.
59. Lambert, T.W., Holmes, C.F., Hruđey, S.E., 1996. Adsorption of microcystin-LR by activated carbon in full scale water treatment. *Wat. Res.* 30, 1411-1422.
60. Lanciotti, E., Santini, C., Lupi, E., Burrini, D., 2003. Actinomycetes, cyanobacteria and algae causing tastes and odour in water of the River Arno used for the water supply of Florence. *Journal of water supply* 52, 1-12.
61. Lankoff, A., Carmichael, W.W., Grasman, K. A., Yuan, M., 2004. The uptake kinetics and immunotoxic effects of microcystin-LR in human and chicken peripheral blood lymphocytes in vitro. *Toxicology* 204, 23-40.
62. Lepistö, L., Lahti, K., Niemi J., Färdig, M., 1994. Removal of cyanobacteria and other phytoplankton in four Finish waterworks. *Arch Hydrobiol. Algological Studies* 75, 167-181.
63. Li, R., Caemichael, W.W., Brittain, S., Eaglesham, G.K., Shaw, G.R., Mahakhant, A., Noparantnaraporn, N., Yongmanitchai, W., Kaya, K., Watanabe, G., 2001. Isolation and identification of the cylindrospermopsin and deoxy-cylindrospermopsin from a Thailand strain of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanobacteria). *Toxicon* 39, 973-980.
64. Lindstön, E.S., Kamust-Van, A.M., Zwart, G., 2005. Distribution of typical freshwater bacterial groups is associated with pH, Temperature and lake water retention time. *Applied and environmental microbiology* 71 (12), 8201-8206.
65. Leuschner, C., 1984. Auswirkungen den Phosphatelimnierungsalange Beelithzof auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Phytoplanktonpopulation in Wannseewasser bei de Überleitung in den Schlachtensee. Report for the Institute of Water, Air and Soil Hygiene, Federal Environmental Agency, Berlin.
66. McMurry, J., 2001. Química Orgánica, Thomson, México.

67. Meriluoto, J., Gueimonde, M., Haskard, C.A., Spoo, L., Sjövall, O., Salminen, S., 2005. Removal of the cyanobacterial toxin microcystins-LR by human probiotics. *Toxicon* 46, 111-114.
68. Metcalf, J.S., Codd, G.A., 2004. Cyanobacterial toxins in the water environment A Review of Current Knowledge, FR/R0009, Foundation for Water Research, University of Dundee, United Kingdom.
69. Metcalf, J.S., Beattie, K.A., Saker, M.L., Cood, G.A., 2002a. Effects of organic solvents on the high performance liquid chromatographic analysis of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin and its recovery from environmental eutrophic waters by solid phase extraction. *FEMS Microbiology* 216, 159-164.
70. Metcalf, J.S., Lindsay, J., Beattie, K.A., Birmingham, S., Saker, M.L., Törökne, A.K., Cood, G.A., 2002b. Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins. *Toxicon* 40, 1115-1120.
71. Moore, E. R., 1982. Toxins, anticancer agents, and tumour promoters from marine prokaryotes. *Pure Appl. Chem.* 54 (10), 1919-1934.
72. Moreno, M.I., Molina, R., Jos, A., Pico, Y., Carmeán, A.M., 2005. Determination of microcystins in fish by solvent extraction and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1080, 199-203.
73. Mouchet, P., Bonnely, V., 1998. Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *J. Water SRT, Aqua* 47, 125-141.
74. Msagati, A.M., Bupe, A. S., Deborah, D. S., 2006. Evaluation of methods for the isolation, detection and quantification of cyanobacterial hepatotoxins. *Aquatic Toxicology* 78, 382-397.
75. Muñiz, O. P., Allis, O., Healy, B.M., Lehane, M., Shuilleabháin, N.A., Furey, A., James, K.J., 2004. Determination of toxic cyclic heptapeptides by liquid chromatography with detection using ultra-violet, protein phosphatase assay and tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 55, 1395-1402.
76. Nalecz-Jawecki, G., Sawicki, J., Tarczynska, M., 2000. Occurrence of microcystins in drinking water reservoirs in central Poland. En: Sozanski, Marek M. (Ed.), IV International Conference ‘‘Water Supply and Water Quality’’. Krakow, Poland.
77. Namera, A., Pawliszyn, A., 2002. Analysis of anatoxin-a in aqueous samples by solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and on-fiber derivatization. *Journal of Chromatography A* 963, 295-302.
78. Namikoshi, M., Murakami, T., Watanabe, M.F., Oda, T., Yamada, J., Tsujimura, S., Nagai H., Oishi, S., 2003. Simultaneous production of homoanatoxin-a, anatoxin-a, and a new non-toxic 4-hydroxyhomoanatoxin-a by the cyanobacterium *Raphidiopsis mediterranea* Skuja. *Toxicon* 42, 532-538.

79. National Rivers Authority, 1990. Toxic blue-green algae. Water Quality Series No. 2. National Rivers Authority, London.
80. Neumann, U., Wecksser, J., 1998. Elimination of microcystin peptide toxins from water by reverse osmosis. *Environ. Toxicol. Water Qual* 13.
81. Newcombe, G., Cook, D., 2002. The application of activated carbon for the removal of tastes and odours: Is your cheap PAC costing you too much? Australian water quality centre, Australia.
82. Newcombe, G., Nicholson, B., 2004. Water treatment options for dissolved cyanotoxins. *Journal of water supply research and technology* 53 (4), 227-239.
83. NMX-AA-007-SCFI-2000. Determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Normas Mexicanas, México.
84. NMX-AA-008-SCFI-2000. Determinación del pH, Normas Mexicanas, México.
85. NMX-AA-012-SCFI-2001. Determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Normas Mexicanas, México.
86. NMX-AA-029-SCFI-2001. Determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Normas Mexicanas, México.
87. NMX-AA-034-SCFI-2001. Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Normas Mexicanas, México.
88. NMX-AA-038-SCFI-2001. Determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Normas Mexicanas, México.
89. NMX-AA-045-SCFI-2001. Determinación de color platino-cobalto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Normas Mexicanas, México.
90. NMX-AA-079-SCFI-2001. Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, Normas Mexicanas, México.
91. NMX-AA-099-SCFI-2006. Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales, Normas Mexicanas, México.
92. Nogueira, S.G.I., Lobo-da-Cunha, A., Vasconcelos, V.M., 2006. Effects of *Cylindrospermopsis raciborskii* and *Aphanizomenon ovalisporum* (cyanobacteria) ingestion on *Daphnia magna* midgut and associated diverticula epithelium. *Aquatic Toxicology* 80, 194-203.
93. NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, Norma Oficial Mexicana, México.

94. Not, F., Simon, N., Biegala, I. C., Vault, D., 2002. Application of fluorescent *in situ* hybridization coupled with tyramide signal amplification (FISH-TSA) to assess eukaryotic picoplankton composition. *Aquatic Microbial Ecology* 28, 157-166.
95. Nubel, U., Pichel, G., Muyzer, G., 1997. PCR primers to amplify 16S Rrna genes from cyanobacteria. *Appl. Environ. Microbio* 63 (8), 3327-3332.
96. Osborne, N.J.T, Webb, P.M., Shaw, G.R., 2001. The toxins of *Lyngbya majuscula* and their human and ecological health effects. *Environment International* 27, 381-392.
97. Osswald, J., Rellán, S., Carcalho, A. P., Gago, A., Vasconcelos, V., 2006. Acute effects of an anatoxin-a producing cyanobacterium on juvenile fish- *Cyprinus carpio* L. *Toxicon* 49 (5), 693-698.
98. Parker, S., 1991. Diccionario de biología, McGraw-Hill, México.
99. Pashkevich, Y.A., 1979. On the etiology of skin lesions developing after contact with cyanophyceae, Vestn Dermatol Venerol, Russian.
100. Pei, P., 2003. Methyl Isoborneol (MIB) and Geosmin removal during ozone-biofiltration treatment, Master of Science Thesis of the Arizona State University, USA.
101. Pflugmacher, S., 2004. Promotion of oxidative stress in the aquatic macrophyte *Ceratophyllum demersum* during biotransformation of the cyanobacterial toxin microcystin-LR. *Aquatic Toxicology* 70, 169-178.
102. Photo guide to cianobacteria workshop on biology and Taxonomy if Cyanobacteria, 2005, Institute of Ecology/Limnology, University of Lund, Sweden.
103. Pilotto, L.S., Douglas, R.M., Burch, M.D., Cameron, S., Beers, M., Rouch, G.R., Robinson, P., Kirk, M., Cowie, C.T., Hardiman, S., Moore, C., Attewell, R.G., 1997. Health effects of recreational exposure to cyanobacteria (blue-green algae) during recreational water-related activities. *Aust. New Zealand J. Public Health* 21, 562-566.
104. Preubel, K., Stüken A., Wiedner, C., Chorus, I., Fastner, J., 2005. First report on cylindrospermopsin producing *Aphanizomenon flos-aquae* (Cyanobacteria) isolated from two German lakes. *Toxicon* 47, 156-162.
105. Rapala, J., Erkomma, K., Kukkonen, J., Sivonen, K., Lahti, K., 2002. Detection of microcystins with protein phosphatase inhibition assay, high-performance liquid chromatography-UV detection and enzyme-linked immunosorbent assay comparison of methods. *Analytica Chimica Acta* 466, 213-231.
106. Rodríguez, E., Onstad, G.D., Kull, T.P.J., Metcalf, J.S., Acero, J.L., Urs, G., 2007. Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate. *Water Res.* Doi:10.1016/j.waters.2007.03.033.
107. Rosinato, J., Nicholson, B.C., Pieronne, P., 1996. Destruction of cyanobacterial toxins by ozone. In: Proceedings of the First Australasian Conference of the International Ozone Association, Sydney, Australia.

108. Ruíz, M.J., Carmeán, A.M., Moreno, I.M., Picó, Y., 2005. Determination of microcystins in biological samples by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1073, 257-262.
109. Saker, M.L., Nogueira, I.S.G., Vasconcelos, V.M., Neilan, B.A., Englesham, G.K., Pereira, P., 2005. First report and toxicological assessment of cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* in Portuguese freshwaters. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55, 243-250.
110. Seifert, M., McGregor, G., Eafleham, G., Wickramasinghe, W., Shaw, G., 2006. First evidence of the production of cylindrospermopsin and deoxy-cylindrospermopsin by the freshwater benthic cyanobacterium, *Lyngbya wollei* (Farlow ex Gommont) Speziale and Dyck. *Harmful Algae* 1028, 155-164.
111. Senogles, P., Shaw, G., Smith, M., Norris, R., Chiswell, R., Mueller, J., Sadler, R., Eaglesham R., 2000. Degradation of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin from *Cylindrospermopsis raciborskii* by chlorination. *Toxicon* 38, 1203-1213.
112. Sinclair, J., Westrick, J., 2001. Creating a cyanotoxin target list for the unregulated contaminant monitoring rule. USEPA, USA.
113. Schmidt, W., Willmetzer, H., Bornmann, K., Pietsch, J., 2002. Production of drinking water from raw water containing cyanobacteria—pilot plant studies for assessing the risk of microcystin breakthrough. *Environ. Toxicon* 17(4), 375–385.
114. Steffensen, D., Drikas, M., Shaw, G., 2006. Cyanobacteria: Management and implications for water quality, Research programs of the cooperative research centre for water quality and treatment, Australia.
115. Stewart, I., Webb, P. M., Schultzer, P. J., Shaw, G. R., 2004. Recreational and occupation field exposure of freshwater cyanobacteria—a review of anecdotal case reports, epidemiological studies and challenges for epidemiologic assessment. South East Queensland Water Corporation and the Cooperative Research Center for Water Quality and Treatment. Australia.
116. Stirling, D.J., Quilliam, M.A., 2001. First report of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin in New Zealand. *Toxicon* 39, 1219-1222.
117. Sverck, C., Smith, D.W., 2004. Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review. *J. Environ. Eng. Sci.* 3, 155-185.
118. Terashima, K., 1988. Reduction of musty odor substances in drinking water- A pilot plant study. *Water Science and Technology* 20(8/9), 275-281.
119. Turner, P.C., Gammie, A.J., Hollinrake, K., Codd, G.A., 1990. Pneumonia associated with cyanobacteria. *Br. Med. J.* 300, 1440–1441.

120. Vaitomaa, J., 2006. The effects of environmental factors on biomass and microcystin production by the freshwater cyanobacteria genera *Microcystis* and *Anabaena*. Division of microbiology. University of Helsinki, Finland.
121. Volterra, P., Boualam, M., 2002. Eutrophication and health, World Health Organization, Regional Office for Europe, France.
122. Water Quality Standards, 2004. Metropolitan Government and Tokyo Waterworks. Water Supply in Tokyo.
123. Welter, M., Bickel, H., Fastner, J., 2002. HPLC-PDA detection of cylindrospermopsin-opportunities and limits. *Water Research* 36, 4659-4663.
124. WHO, 1998. Guidelines for Drinking water Quality, Second Edition, *Addendum* to Volume 2, Health Criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva.
125. Williamson, M., Corbett, S., 1993. Investigating health risks from riverine blooms of blue green algae. *NSW Public Health Bull* 4(3), 27-29.
126. Yuan, B-L., Qu, J-H., Fu, M-L., 2002. Removal of cyanobacterial microcystin-LR by ferrate oxidation-coagulation. *Toxicon* 44, 1129-1134.
127. Zhang, L., Ping, X., Zhaoguang, Y., 2004. Determination of microcystin-LR in surface water using high-performance liquid chromatography/tandem electrospray ionization mass detector. *Talanta* 62, 193-200.

Sitios Web.

128. Behm, D., 2003. Coroner cites algae in teen's death - Experts are uncertain about toxin's role. In: Milwaukee Journal Sentinel [en línea] [sin edición]., Última actualización el 3 de septiembre de 2003. <http://www.jsonline.com/news/state/sep03/167645.asp>.
129. Bergfeld, A., Bergammn, R., Sengunsh, P., 2006. Lecciones Hipertextuales de Botánica.- Las algas cianofitas División (*Cyanophyta*), Universidad de Hamburgo, Departamento de Biología [en línea] [sin edición]. Última actualización el 6 de junio de 2006. <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/ibc99/botanica/botanica/cyanophy.htm>.
130. Servicio Meteorológico Nacional, 2007 [en línea] [sin edición]. Actualización diaria, <http://smn.cna.gob.mx>.
131. Soil and water conservation society of Metro Halifax "The Blue-Green Algae (Cyanobacteria), Disclaimer and copyright notices; [en línea] [sin edición]. Última actualización el 26 de julio de 2006, <http://lakes.chebucto.org/cyano.html>.