



7^{mo}
Congreso de
Medio Ambiente

Actas 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM
22 al 24 de mayo de 2012. UNLP. La Plata Argentina

CONTAMINANTES EMERGENTES: PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN EL MEDIO AMBIENTE

Emerging pollutants: pharmaceuticals in the environment

Yanina Elorriaga, Damián J Marino, Pedro Carriquiriborde, Alicia E Ronco*

CIMA. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET. 47 y 115,
La Plata (1900), Argentina. Teléfono/Fax: 0221-4229329. cima@quimica.unlp.edu.ar

*Autor para correspondencia: 0221-4229329. cima@quimica.unlp.edu.ar

Palabras clave: Argentina, efluentes cloacales, cafeína, ibuprofeno, diclofenac, atenolol, carbamazepina.

Keywords: Argentina, sewage effluent, caffeine, ibuprofen, diclofenac, atenolol, carbamazepine.

Título abreviado: Contaminación por fármacos

ABSTRACT

The study of emerging pollutants, like pharmaceutical compounds, has become a concern in current environmental research. Pharmaceuticals are used in large quantities and variety. An important fraction after their intake is excreted by persons, via urine and feces, continuously entering into aquatic systems through sewage discharges. Most treatments are inefficient for their complete elimination. The profile of composition and found levels of concentration vary depending on the country and consumption profiles. Lethal effects suggest a low ecotoxicological risk, though when chronic and sublethal effects are taken into account the relevance of this type of pollution becomes of concern. Aquatic organisms are exposed to low concentrations continuously along the life cycle. Associated adverse effects have been detected (e.g.: effects on growth and reproduction, morphological alterations, genotoxicity, among others). Although these type of effects may still not imply an immediate risk to human, some pharmaceuticals are being incorporated into listings of drinking water quality standards. The present study aims to analyze results analysis of pharmaceuticals found in sewage discharges in the country, report prevalence, comparing them with data from other parts of the world. Sewer samples (raw or primary treatment) were collected in the outflow points of discharge of the Río de la Plata estuary and Pampean lakes. Chemical analyses were done by SPE-HPLC/DAD/Ms. The compounds found being more prevalent were: caffeine, ibuprofen, atenolol, carbamazepine and diclofenac. Results encourage the investigation on this type of emergent pollutants, and contribute with relevant information for developments of alternative technologies of water treatment, towards having an adequate quality for the protection of human health and aquatic organisms.

RESUMEN

El estudio de contaminantes emergentes, entre ellos los compuestos farmacéuticos, se ha convertido en una de las mayores inquietudes en investigaciones ambientales actuales. Los fármacos son utilizados en grandes cantidades y variedad. Una importante fracción luego de su ingesta se excreta por el individuo, a través de orina y heces, ingresando de manera continua a aguas residuales. Los tratamientos de depuración resultan ineficientes para su completa eliminación. El perfil de composición y niveles de

concentración encontrados varían dependiendo del país y consumo. Los efectos letales sugieren un bajo riesgo ecotoxicológico, aunque al considerarse efectos subletales y crónicos esta situación es diferente. Los organismos acuáticos resultan expuestos a bajas concentraciones de forma continua durante el ciclo de vida, observándose efectos adversos asociados (ej.: sobre crecimiento y reproducción, alteraciones morfológicas, genotoxicidad, entre otros). Si bien aún no suponen un riesgo inmediato para humanos, están siendo incorporados a listados en estándares de calidad de agua de bebida. El objetivo del presente trabajo es analizar resultados obtenidos en monitoreos de descargas cloacales del país, determinar compuestos prevalentes y comparar con datos de otras partes del mundo. Se colectaron muestras de vertidos cloacales (crudos o con tratamiento primario) en descargas sobre el estuario del Río de la Plata y lagunas pampeanas. Las determinaciones se realizaron por SPE-HPLC/DAD/MS. Los compuestos más prevalentes fueron: cafeína, ibuprofeno, atenolol, carbamazepina, atenolol. Se concluye que es necesario incrementar el conocimiento sobre esta nueva generación de contaminantes, para proponer los mecanismos de tratamiento del agua, con el fin de garantizar una calidad idónea y sin efectos para la salud humana y los organismos acuáticos.

INTRODUCCIÓN

Los productos farmacéuticos son un amplio grupo de compuestos químicos, utilizados en grandes cantidades y variedad, sin embargo el estudio del comportamiento de estas sustancias al ingresar a las aguas superficiales, su impacto en el ambiente y posible incidencia en la salud ha recibido atención sólo en los últimos años. Los fármacos luego de su administración son absorbidos y metabolizados por el organismo y finalmente excretados alcanzando a los sistemas acuáticos, aunque en pequeñas cantidades, de forma continua a través de los efluentes cloacales (Ankley *et al.*, 2007).

El perfil de composición y niveles de concentración encontrados varían dependiendo del país y consumo. En los últimos años se han desarrollado y optimizado métodos analíticos para la determinación de compuestos farmacéuticos, con el objeto de mejorar la precisión y la sensibilidad, para lograr cuantificar con exactitud las concentraciones en muestras ambientales (Kostopoulou y Nikolaou, 2008). Ensayos de toxicidad aguda sobre organismos acuáticos sugieren un bajo riesgo ecotoxicológico (Han et al, 2006), en cambio esta situación pareciera ser diferente cuando se consideran efectos crónicos debido a que los organismos acuáticos están expuestos a bajas concentraciones a lo largo de todo su ciclo de vida (Fent et al, 2006). Se ha demostrado el potencial teratogénico de varios de estos compuestos (Quinn et al, 2009). Si bien aún no suponen un riesgo inmediato para humanos, están siendo incorporados a listados en estándares de calidad de agua de bebida.

El objetivo del presente trabajo es analizar resultados obtenidos en monitoreos de descargas cloacales del país, determinar compuestos prevalentes e interpretar dichos resultados en el marco de concentraciones publicadas para otras partes del mundo

METODOLOGÍA

En base a encuestas realizadas en farmacias y centros de salud de la región se seleccionaron los fármacos de uso más frecuente para su estudio. Se planificó un muestreo de cinco descargas de efluentes cloacales (crudos o con tratamiento primario) representativas de zonas urbanas ubicadas sobre el margen sur del Estuario del Río de la Plata y de lagunas de la Región Pampeana. Las determinaciones químicas para la identificación y cuantificación de fármacos en muestras ambientales se analizaron mediante HPLC/DAD/MS con pretratamiento de filtración y extracción en fase sólida de acuerdo a Elorriaga *et al.* (2011). Los datos obtenidos fueron comparados con datos

de concentraciones de fármacos a partir de una búsqueda bibliográfica, correspondientes a descargas de efluentes cloacales de ciudades del resto del mundo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los valores promedio de las concentraciones obtenidas en los cinco sitios estudiados. En el 100% de las descargas cloacales estudiadas se detectó la presencia de productos farmacéuticos. Los compuestos más prevalentes fueron: cafeína, ibuprofeno, carbamazepina, atenolol y diclofenac. Estos resultados son los esperados teniendo en cuenta la información aportada por las farmacias privadas y hospitalarias respecto a los volúmenes de comercialización/consumo locales.

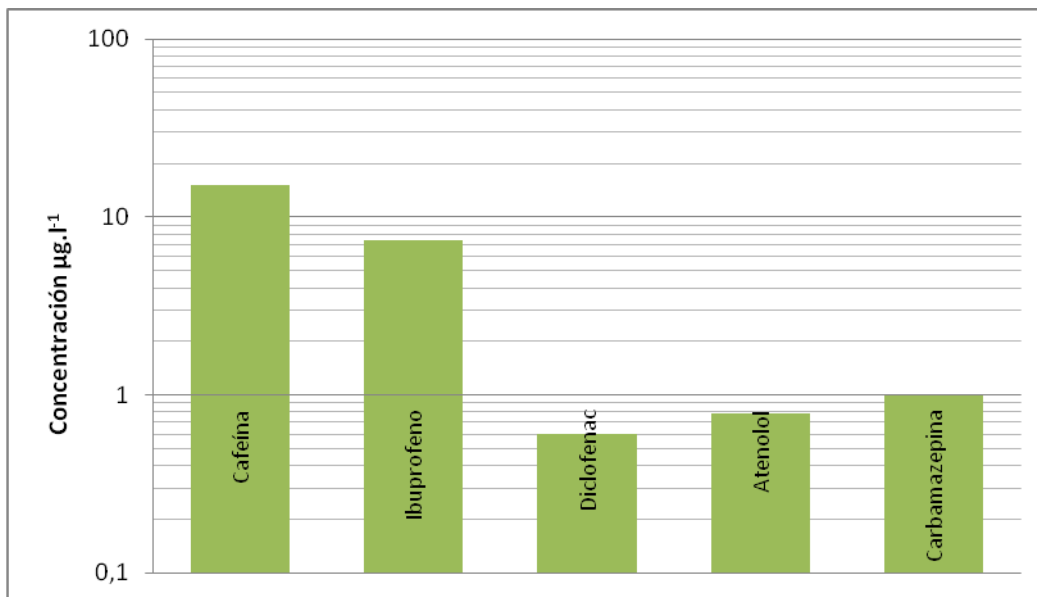


Figura 1. Concentraciones promedio (en µg.l⁻¹) de los cinco sitios analizados en Argentina.

Figure 1. Average concentrations (in µg.l⁻¹) of de five sites analyzed in Argentina.

En la Tabla 1 se puede observar los datos de concentraciones de fármacos en efluentes cloacales encontrados en la búsqueda bibliográfica y comparar con los obtenidos en este estudio. Las concentraciones medidas en las muestras analizadas de nuestro país presentan características similares a los informados en bibliografía. En la mayoría de los casos donde se determina cafeína se observa que prevalece con respecto al resto de los compuestos.

Tabla 1. Concentraciones (en $\mu\text{g.l}^{-1}$) de compuestos farmacéuticos en distintas regiones del mundo.

Table 1. Concentrations (in $\mu\text{g.l}^{-1}$) of pharmaceuticals compounds in various regions.

| Lugar | Cafeína | Ibuprofeno | Diclofenac | Atenolol | Carbamazepina | Fuente |
|----------|---------|------------|------------|----------|---------------|--------|
| Francia | ND | 1.82 | 0.41 | ND | 1.2 | [1] |
| Grecia | ND | 0.05 | 0.89 | ND | 1.03 | [1] |
| Italia | ND | 0.18 | 5.45 | ND | 0.5 | [1] |
| Suecia | ND | 7.11 | ND | ND | 0.87 | [1] |
| Alemania | ND | 0.37 | 0.81 | ND | 2.1 | [1] |
| Suiza | ND | 1.2 | 2.1 | ND | 6.3 | [1] |
| España | ND | 14.7 | 3.4 | 6.2 | ND | [2] |
| Corea | 0.25 | 0.27 | 0.1 | 0.6 | 0.16 | [3] |
| | 36.8 | ND | ND | ND | 0.45 | [4] |
| Canadá | 17 | 5.2 | ND | ND | ND | [5] |
| EEUU | 4.9 | ND | 0.02 | ND | 0.1 | [6] |

ND: no medidos.

Fuente: [1] Andreozzi *et al.*(2003); [2] Valcárcel *et al.* (2010); [3] Yoon *et al.* (2010); [4] Choi *et al.* (2008); [5] Crouse *et al.* (2012); [6] Spongberg & Witter (2008).

CONCLUSIONES

En países latinoamericanos existe un vacío de información sobre la presencia de compuestos farmacéuticos en descargas de efluentes cloacales. En Argentina, estos estudios permitieron detectar el ingreso de fármacos en el Río de la Plata y lagunas de la región pampeana. Los compuestos detectados en las muestras analizadas son comparables con los hallados en otros sitios del mundo. Se hace necesario incrementar el conocimiento sobre esta clase de contaminantes emergentes, contribuir con información relevante para la generación de nuevas tecnologías de tratamiento del agua, con el fin de garantizar una calidad idónea y sin efectos adversos para la salud humana y los organismos acuáticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andreozzi R , Raffaele M & Nicklas P. 2003. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50: 1319–1330
- Ankley GT, Brooks BW, Huggett DB &. Sumpter JP. 2007. Repeating History: pharmaceuticals in the environment. *Environmental Science & Technology* 41(24): 8211-8217
- Choi K, Kima Y, Park J, Parkc CK, Kim MY, Kim HS & Kim P. 2008. Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Science of the Total Environment*, 405: 120–128
- Crouse BA, Ghoshdastidar AJ & Tong AZ. 2012. The presence of acidic and neutral drugs in treated sewage effluents and receiving waters in the Cornwallis

- and Annapolis River watersheds and the Mill Cove Sewage Treatment Plant in Nova Scotia, Canada. *Environmental Research*, 112: 92–99
- Elorriaga Y, Marino DJ, Carriquiriborde P & Ronco AE. 2011. Compuestos farmacéuticos y esteroides en efluentes cloacales y aguas superficiales del Río de La Plata y lagunas de la región pampeana, Argentina. *Memorias X-Congreso de SETAC-LA, I-Congreso Venezolano de Ecotoxicología. Sesión libre Química Ambiental*, Resumen 137
 - Fent K, Weston A & Caminada D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76:122–159
 - Han G, Hur H & Kim S. 2006. Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: occurrence and toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology Chemistry/SETAC*, 25(1): 265-271
 - Kostopoulou M & Nikolaou A. 2008. Analytical problems and the need for sample preparation in the determination of pharmaceuticals and their metabolites in aqueous environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(11): 1023-1035
 - Quinn B, Gagné F & Blaise C. 2009. Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of the Total Environment*, 407: 1072–1079
 - Spongberg AL & Witter JD. 2008. Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Science of the Total Environment*, 397: 14 – 15
 - Valcárcel Y, González Alonso S, Rodríguez-Gil JL, Romo Maroto R, Gil A & Catalá M. 2011. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river and drinking-water of the Madrid Region in Spain. *Chemosphere*, 82:1062–1107

- Yoon Y, Ryu J, Oh J, Choi B & Snyder SA. 2010. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *The Science of the Total Environment*, 408(3): 636-643