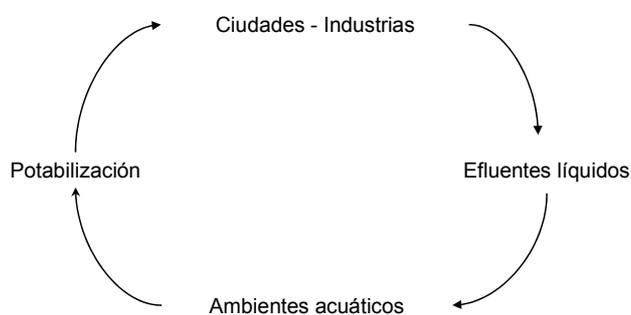


DESCARGA DE FÁRMACOS Y SUSTANCIAS DE USO PERSONAL EN AMBIENTES ACUÁTICOS Y SU REMOCIÓN EN SISTEMAS DEPURATIVOS

Walter Darío Di Marzio

Programa de Investigación en Ecotoxicología, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján. www.priet.unlu.edu.ar
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET

Regular la descarga de efluentes líquidos implica proteger la salud humana y conservar la biodiversidad de los sistemas naturales. Descargar un efluente con sustancias tóxicas produce la desaparición de especies nativas y eso significa no conservar la biodiversidad. Eliminar sustancias que produzcan daños sobre el ADN y que puedan aparecer en el agua de consumo implica causar daños en la salud del hombre. Las actividades relacionadas con el tratamiento de efluentes no tienen otros objetivos sustanciales que los mencionados, atravesando todas las variantes y posibilidades que se puedan plantear. La actualidad Argentina en lo referido al ciclo urbano del agua (ver esquema), genera escenarios donde los organismos acuáticos están expuestos a sustancias nocivas derivadas de la descarga de efluentes líquidos y peor aún estos efluentes cumplen la normativa ambiental vigente. Además la presencia de sustancias con actividad hormonal, fármacos, anabólicos, entre otros, pueden afectar la salud humana. En trabajos anteriores (ver Di Marzio et al. 2005 y 2008) se discutió la situación nacional respecto al tratamiento de efluentes y los parámetros de control que deben cumplir antes de la descarga en, sino la más estricta, una de las provincias más exigentes en cuanto a la calidad del agua del líquido de descarga, como es la provincia de Buenos Aires (Res. ADA 336/03).



Esquema del ciclo urbano del agua

En este trabajo se resume el estudio de tres escenarios ambientales distintos como el del río Uruguay, río Luján y la bahía de Ushuaia, respecto específicamente a la determinación de sustancias de uso farmacéutico y de cuidado personal que ingresan al ambiente a partir de la descarga de efluentes líquidos supuestamente tratados o no.

Metodología

En todos los casos las muestras fueron analizadas mediante el empleo de cromatografía gaseosa y espectrometría de masas utilizando un cromatógrafo Shimadzu GCMS QP5050A – estación de trabajo Solution V1.1; y extraídas mediante sistema de micro-extracción en fase sólida (SPME) y sistema automático de purga y trampa (AOI Analytical). En el caso de la extracción SPME se utilizaron 2 fibras de polidimetil siloxano (PDMS 100 y 7 μm) y 1 de poliacrilato (PAC 85 μm). Las sustancias se determinaron cualitativamente con índices de similitud mayores del 80% según el empleo del algoritmo siguiente y uso de bibliotecas Wiley y NIST:

$$SI = \left[1 - \frac{|I_u(m/z) - I_t(m/z)|}{\sum_{m/z} [I_u(m/z) - I_t(m/z)]} \right] \times 100.$$

Donde $I_u(m/z)$ es la intensidad espectral relativa para el ión molecular (m/z) del compuesto incógnita y $I_t(m/z)$ el equivalente al espectro de masas de la molécula registrada en las bibliotecas. Sustancias seleccionadas fueron cuantificadas siguiendo el método de estándar externo.

Resultados y Discusión

Muestras Río Uruguay (Di Marzio et al. 2007): en la imagen 1 se marcan los sitios de muestreo sobre el río Uruguay y Gualeguaychú.



Imagen 1. Puntos de muestreo sobre el río Uruguay, Entre Ríos.

Las sustancias determinadas en las muestras de agua se señalan a continuación junto a información básica de cada una de ellas:

Triclosan: El Triclosán es un potente agente antibacteriano y fungicida. En condiciones normales se trata de un sólido incoloro con un ligero olor a fenol.

Difenil Metanona o Benzofenona: Cetona aromática utilizada en perfumería y en industrias derivadas de química orgánica

DOP: fabricación de PVC y como líquido hidráulico

Octal-acrilato: plástico

Tricosano, eicosano, metil decano: hidrocarburos contaminación por petróleo

Ac Oleico: detergentes, jabones, lubricantes, cosméticos, emulsificante

Ac. Hexadecanoico o palmítico: en grasa animal y vegetal, mataderos, cosmética

Terbutol: herbicida carbamato pre-emergente

Fenil dodecano: surfactante

Dicloruro de Amileno: usado en cosmética prohibido su uso 2005 Canadá

Morfolina epoxi propil: plásticos

Palatinol IC: en PVC

Octadecanol o Estenol: uso en cremas veterinarias y cosmética

Azuleno: cosmética

Ac. Benzoico 4- etoxi etil ester: aditivo de plásticos, envases

Ac. Mirístico: cosmética y formulaciones médicas cremas

Trimetil fosforoditioato: impureza conocida en el malation plaguicida organofosforado

Fenil dimetil triazine: cancerígeno

Cloro cicloheptanol: formulación de plaguicidas

Dicloro metilbutano: cosmética

Bencil Benzoato: acaricida

Octil ftalato: plastificante flexibiliza el PVC

Escualeno: cosmética

Acetofenona: perfumes, solventes en resinas, limpiadores, detergentes

Lavandulol: desodorantes, limpiadores

Nonenal: aromatizante en limpiadores

Fenil dimetil triazine: cancerígeno

Etol: retardante de evaporación de pesticidas

Acterol forte: usado para la vaginitis

Octinol: Inhibidor de corrosión, estabilizador de solventes, pesticidas

Morfolina etanol: anticorrosivo en torres de enfriamiento, agentes blanqueadores en detergentes

Dodecatrienol o Farnesol: productos para el cuidado de la piel

Aminoundecano o undecilamina: surfactante, cosmética

Araldit dy 026: resinas sintéticas, adhesivos epoxidados
Dodecatrienol o Farnesol: productos para el cuidado de la piel
Fenol 3,5-dimetil etil: cosmética
2,4-dit-butil fenol, 2,6-diter butil fenol: antioxidante de aceites y combustibles, cosmética
Nonenal: aromatizante
Pantolactona: acidificante
Decenal: fragancia
Hidrozinna: anticorrosivo o secuestrante de oxígeno
Bencil Benzoato: acaricida
Bromo difluoropropano: solvente orgánico revelador de películas

2,6 di-t-butilfenol: aditivo de gasolina, aceites, fuel y gas oil
Di metilbutil benceno: contaminación por hidrocarburos
Azobenceno: tintura
Octal acrilato: plásticos, resinas, polímeros, cancerígeno ?
Aminoundecano o undecilamina: surfactante, cosmética
Anozol: derivado del Ac. Benceno dicarboxílico, plásticos
Decenal: aromatizante productos de limpieza
Octinol: Inhibidor de corrosión, estabilizador de solventes, pesticidas

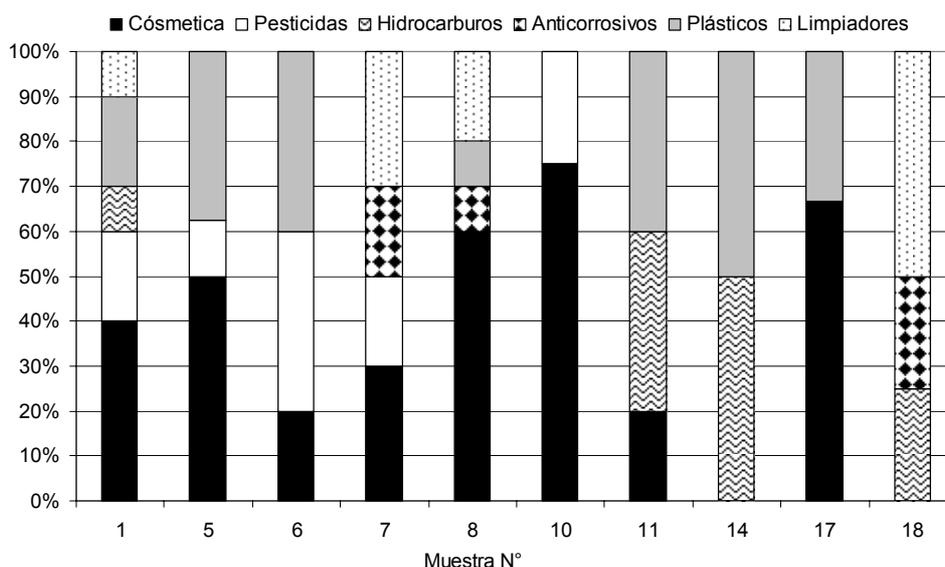


Figura 1. Proporción de cada clase de sustancias encontradas en sitios de muestreos seleccionados sobre el río Uruguay.

Muestras Ushuaia (Di Marzio et al, 2011): La imagen 2 señala los tres puntos de muestreo en la ciudad de Ushuaia, se trata de arroyos o canales de drenaje de los líquidos domiciliarios e industriales sin tratamiento que descargan directamente en el mar, en este caso obviamente el ciclo urbano del agua queda abierto hacia el mar, el reingreso de las sustancias tóxicas puede darse a partir del consumo de organismos acuáticos que bioacumulan estas sustancias además del impacto sobre el ecosistema natural marino.



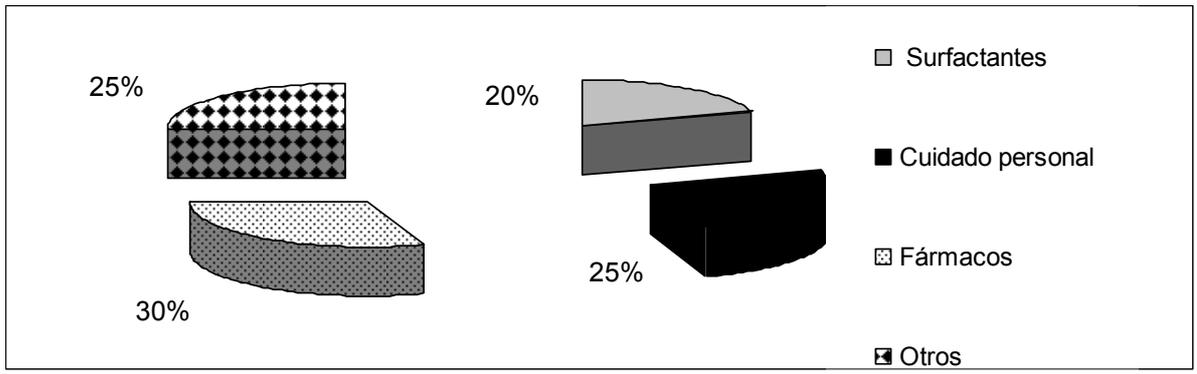
Imagen 2. Puntos de muestreo en la bahía de Ushuaia, Tierra del Fuego.

Tabla 1. Sustancias encontradas en las muestras de los arroyos que descargan en la Bahía de Ushuaia.

Compuesto / CAS	Bahía Golondrina	Arroyo Rodriguez	Arroyo Grande
Ditertbutil-p-benzoquinona 719-22-2			F
Oxabiciclo lactona 286-45-3			F
Nor-testosterona 434-22-0			F
Ac. Hexanoico 142-62-1			S
Triclorofenol 95-95-4		O	O
Oleamida 301-02-0			S
Bencilo Oleato 55130-16-0			F
Ac. Tetradecanoico 544-63-8			S
Octacosanol tetrametilo 27829-63-6			C
Hidroxilamina o-decilo 29812-79-1			C
Ditridecilo Ftalato 119-06-2			O
Ac. Oleico 112-80-1	F	F	F
Dibutilo Ftalato 84-74-2			O
Ac. Hexadecanoico 57-10-3		S	S
Acenafteno 83-32-9		F	F
Ac. Dihidrohídnocárpico 6053-49-2			F
Ac. Acético 64-19-7	O		O
Noneno epoxi 56769-23-4			S
Didodecilo ftalate 2432-90-8			O
Benzofenona 119-61-9	F	F	
Tributil fosfato 126-73-8		O	
Ac. Dodecanoico 143-07-7	S	S	
Dodecenilo Succínico 19780-11-1		F	
Bifenilo 92-52-4		F	
Dietil ftalato 84-66-2	O	O	
Amino-propanodiol, Serinol, 534-03-2	F	F	
Vinilnaftaleno 827-54-3		O	
Tetradecanol 112-72-1		C	
n-Heneicosano 629-94-7		O	
Etilen glicol, monoformato 628-35-3		F	
Naftalenona 34545-88-5		C	
Oxonan-2-ona 5698-29-3		F	
Aminoheptadecano 4200-95-7		C	
1-Eicosanol 629-96-9		C	
Di-N-Decilo Eter 2456-28-2		C	
Tetradeciloxi etanol 2136-70-1		C	
Nerol 106-25-2	C		
Ciclohexanona 108-94-1	C		
Dodecanol 112-53-8	S		
dimetil ftalate 131-11-3	O		
Indolizina 274-40-8	F		
Dietilbifenil 61141-66-0	F		
Di-tert-butil-4-hidroxi-benzaldehído 1620-98-0	F		
Clorotetradecano 2425-54-9	S		
Lipocol L-1 4536-30-5	C		
Isopropilo miristato 110-27-0	C-F		
Clorododecano 112-52-7	S		
Di-tert-butilfenol – 96-76-4	O		
Fenilo actonitrilo 140-29-4	O-F		
Octacosano 630-02-4	C		
Octadecano 593-45-3	C		
Di-Tert-Butilcatecol 1020-31-1 (electrónica)	O		
Etoxietil eter – 112-36-7	C		

Decilo decanoato 1654-86-0	S
Lauril Dimetil Amina 112-18-5	F
Ditert-butil-4-etilfenol 4130-42-1	O

S: surfactantes; C: cuidado personal; F: fármacos; O: otros
 Porcentaje de descarga en la bahía de Ushuaia para los compuestos evaluados



MUESTRAS Río Luján (Di Marzio et al. 2005a, 2005b, 2008): la imagen 3 detalla los puntos de muestreo sobre el río Luján hasta la ciudad de Pilar.



Tabla 2. Compuestos determinados en muestras de aguas del río Luján y en los efluentes antes de la descarga. TMC: textil-municipal-química, M: municipal, C: química, A: alimenticia, S: Suipacha, Me: Mercedes, L: Luján, NE: no encontrado, S: surfactantes; C: cuidado personal; F: fármacos; O: otros.

Nombre	Efluente	Muestra Río
Dicloronaftaleno (O)	TMCMe	Mercedes
Cresol (C)	ML, CL	Luján
Fenol clorometil	CL	Luján
Hidroquinona (C)	TL1, TL2, ML	Luján
Fenantreno (F)	NE	Luján
Nonilfenol (S)	MS AS ML TMCMe	Luján
Nonilfenol dietoxilado (S)	ML	Luján, Mercedes, Suipacha
Heptanol (C)	TL1, TL2	Luján, Mercedes
Fenol metil etilideno (F)	NE	Luján
Butanol Butoxi (O)	TL1, TL2	Luján
Dimetil heptanol (C)	NE	Luján
Ac. Benzene dicarboxílico	MS, ML, CMe	Luján
Di butil ftalato (O)	ML, CL, MS, MMe	Mercedes
Morfolina (C, F)	TL1, TL2, ML	Mercedes
Dietil ftalato (O)	ML, TL1, TL2	Mercedes, Luján

Cuantificación y perfil de carga tóxica para la ciudad de Ushuaia.

En la Tabla 3 se señalan algunos datos característicos de las muestras tomadas en la ciudad de Ushuaia, asimismo en la Figura 1 datos sobre la toxicidad crónica de las muestras estudiadas.

Tabla 3. Parámetros F-Q-M básicos de las muestras de Ushuaia y toxicidad aguda.

Parámetro	Unidad	Arroyo Grande	Arroyo Rodriguez	B. Golondrina
Conductividad	$\mu\text{S/cm}$	470	432	418
Turidez	NTU	63	265	114
Oxígeno disuelto	mg/L	13.07	8.17	6.21
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	6.5	9.5	8.1
Salinidad	%	0.01	0.01	0.01
pH	-	7.64	7.79	7.69
DQO	mg/L	nd	36.7	57.9
DBO	mg/L	nd	20	35
Nitratos	mg/L	nd	0.3	0.8
Amonio	mg/L	1.3	17.7	13.8
Fósforo soluble	mg/L	0.07	4.5	7.5
Toxicidad <i>Daphnia</i> sp	Aguda	Negativo	Negativo	Negativo
Toxicidad peces	Aguda	Negativo	Negativo	Negativo
Toxicidad algas	Aguda	Negativo	Negativo	Negativo
Coliformes fecales	nmp/100mL	240	9000	5000
Coliformes totales	nmp/100mL	2400	90000	90000
Grasas y aceites	mg/L	nd	65	44
Hidrocarburos totales	mg/L	nd	40	15

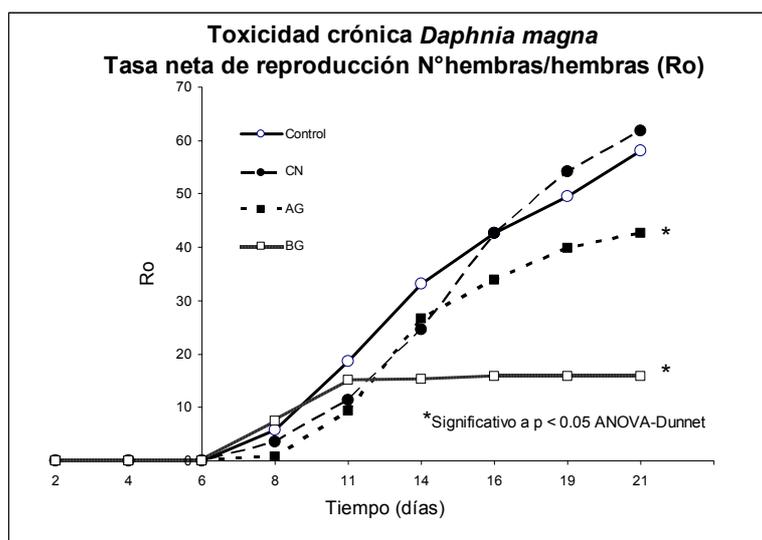


Figura 1. Toxicidad crónica sobre individuos de *Daphnia magna* de las muestras de agua tomadas en los afluentes a la bahía de Ushuaia. CN: club Náutico o desembocadura de arroyo Rodriguez, AG: arroyo Grande, BG: bahía Golondrina.

En la Tabla 4 se indican las concentraciones de sustancias seleccionadas e incluidas dentro del grupo *High Production Volume Chemicals* (HPVC) definidas por la OECD como aquellas sustancias producidas o importadas en más de 1000 toneladas por año y el perfil de carga tóxica considerando como caudal de referencia la suma de los caudales de los tres afluentes a la bahía de Ushuaia.

Tabla 4. Concentraciones de compuestos con HPVC más abundantes encontrados en las muestras de agua de Ushuaia y valor de la concentración de efecto crónico no observado (CENO) sobre poblaciones de *Daphnia magna*. RA: > 1 = riesgo ambiental.

Compuesto	Concentración $\mu\text{g/L}$	CENO $\mu\text{g/L}$	RA
Ac. grasos alifáticos	350	50	0.14
Benzofenona	50	28	0.56
Acenafteno	50	30	0.6
Nerol	20	50	2.5
1-dodecanol	126.5	1000	7.8

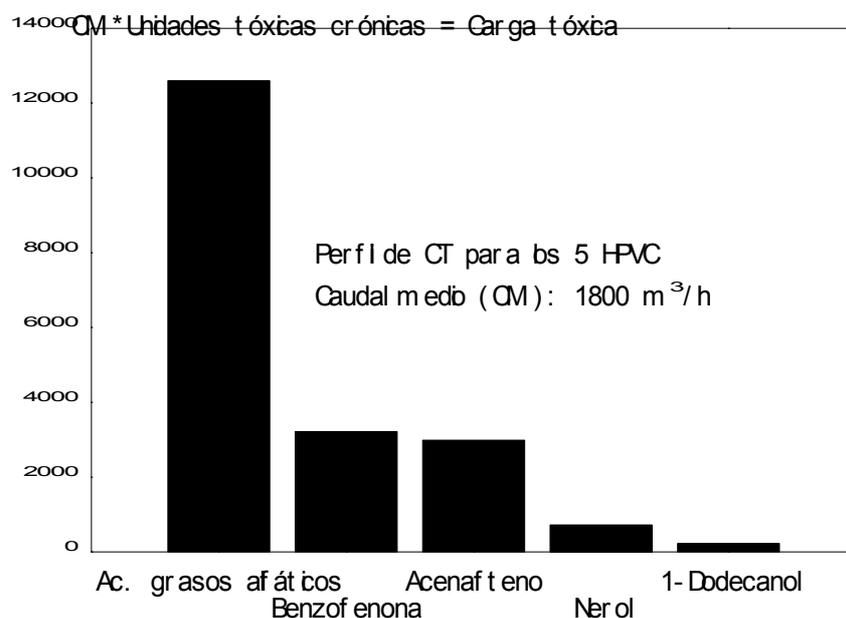


Figura 2. Perfil de carga tóxica para las sustancias seleccionadas en Ushuaia.

El resumen de la información de las muestras tomadas en Ushuaia evidencian líquidos que relativamente cumplirían una normativa de descarga para algunos parámetros según ADA (provincia de Buenos Aires) por ejemplo, no presentan toxicidad aguda, sin embargo afectan la tasa reproductiva de organismos del zooplancton evidenciando efectos crónicos y aportan al ambiente una gran variedad de sustancias químicas responsables en parte, de este efecto crónico. Por otro lado tres de las sustancias cuantificadas potencialmente pueden ejercer toxicidad sobre los organismos presentes en la bahía de Ushuaia. Además la mayoría de estas moléculas son bioacumulables pudiendo estar presentes en los peces consumidos en el lugar.

El aporte de estos compuestos, como el control de otros parámetros de descarga, se resuelve en buena medida a partir de un correcto funcionamiento de los sistemas depurativos. La realidad indica que los sistemas de tratamiento secundario por lodos activados (AS), reactores secuenciales (SBR) y reactores biológicos con microfiltración por membranas (MBR) resultan como los más eficientes para remover micro-contaminantes orgánicos. Entre los factores operativos que influyen sobre la eficiencia depurativa de estos y otros compuestos están la concentración y estructura de la biomasa activa, el tiempo de retención hidráulico (θ_h) y el tiempo de retención del lodo (θ_c) o MCRT que no es lo mismo que la edad del lodo que está basada en datos poblacionales. La biomasa activa debería cuantificarse como método más simple determinando los MLVSS o sólidos volátiles o a partir de métodos más precisos como la determinación del contenido de ATP celular o ADN total, corrigiendo los valores de F/M según qué se determine. Los valores de θ_h determinan la fracción de tiempo en el sistema de los compuestos más solubles potenciando el rol que las constantes cinéticas de remoción tienen sobre estos compuestos. Está comprobado por ejemplo que la remoción de etil-ftalato aumenta con el incremento de θ_h así como del Ibuprofeno el cual posee una constante de remoción biológica de K_{biol} 9 – 35 L / g MVSS x día, y su remoción está relacionada positivamente con el incremento de θ_h . Por otro lado compuestos como Bisfenol A (compuesto orgánico utilizado en policarbonatos, resinas epoxidadas, como funguicida, como material plástico en medicina y odontología) Bezafibrato (fármaco para el control del colesterol), Estrógenos y también Ibuprofeno se degradan proporcionalmente al aumento de θ_c hasta un máximo de 10 – 15 días, por encima de este valor la degradación es independiente de θ_c . Esta variable operativa tiene mayor influencia en compuestos con altos coeficientes de partición octanol – agua (K_{ow}) por ejemplo las fragancias artificiales tipo almizcle (*musk fragances*) como Galaxolide ($K_{ow} \approx 5$) muy utilizados en cosmética y productos de limpieza, son dependientes del tiempo de residencia del fango más que del hidráulico, aunque sus K_{biol} sean menores de 0.01 L / g MVSS x día. Sin embargo la remoción de estas sustancias está vinculada no tanto a la degradación metabólica sino a fenómenos de sorción (adsorción y/o absorción) con lo cual serán o deberán tratarse con el lodo semisólido resultante.

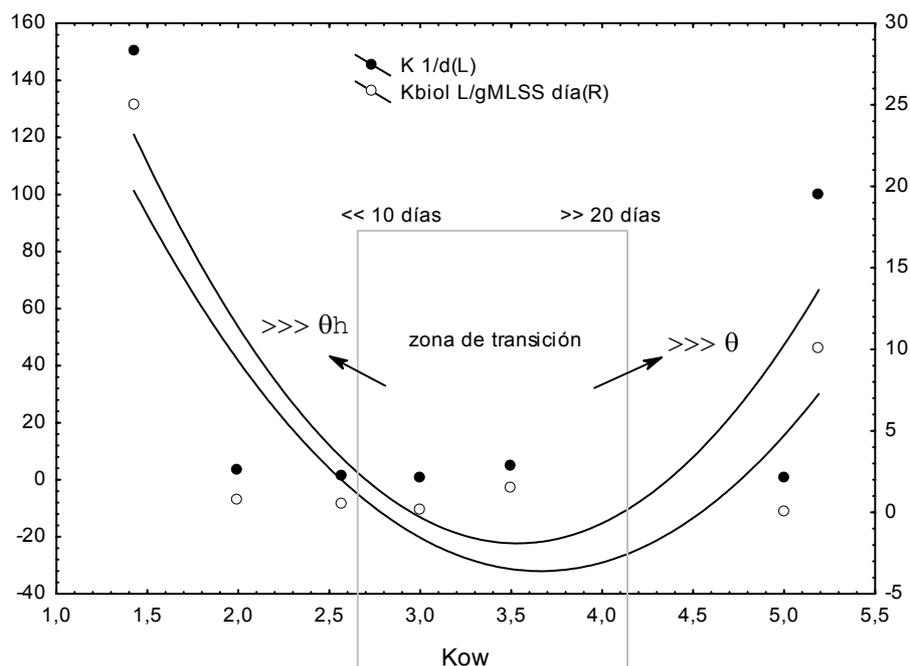


Figura 3. Relación entre las constantes cinéticas de remoción K_{biol} y K_{biol} y K_{ow} de microcontaminantes.

Estas variables pueden considerarse como valores de referencia a la hora de plantearse la remoción de sustancias orgánicas específicas y qué puede ocurrir trabajando con tiempos de retención hidráulicos menores de 10 días o mayores de 20 (Figura 3). Teniendo presente que θ_c es proporcional a θ_h e inversamente proporcional al caudal de purga de lodo.

Con este trabajo se intenta remarcar la importancia del correcto funcionamiento de los sistemas depurativos para contribuir con la remoción de moléculas orgánicas, como los medios disponibles para evitar los escenarios ambientales similares a los descritos. Asimismo reconocer que el cumplimiento de la normativa ambiental en términos legislativos no asegura la protección del ambiente, con lo cual hasta la adecuación de la misma al conocimiento actual, es responsabilidad de cada industria y municipio disminuir la incorporación de xenobióticos al medio en cantidades tóxicas, cubriendo efectos agudos y crónicos (incluyendo aquí todas las posibilidades ya descritas de sustancias genotóxicas, disruptoras hormonales, bioacumulables). Reiterando que la manera de reducir este impacto es que las plantas depuradoras funcionen correctamente a partir del correcto control de proceso y prediseño de las mismas.

Referencias y Bibliografía

- Clara M, Kreuzinger N, Strenn B, Gans O, Kroiss H, 2005. The solids retention time – a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res.* 39(1): 97-106.
- Di Marzio W, Sáenz M, Alberdi J, Tortorelli M, Montivero C y Ambrini G, 2007. Línea de base ecotoxicológica de la calidad del agua del río Uruguay en la zona de influencia de una industria pastera de celulosa antes de su funcionamiento. VIII Congreso SETAC LA; octubre - Montevideo, Uruguay.
- Di Marzio WD, 2005. Evaluación de la ecotoxicidad de efluentes industriales y municipales. *Rev. Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 82: 88-93.
- Di Marzio WD, Diodato S, Comoglio L, Sáenz ME, 2011. First reports of pharmaceuticals and personal care products from Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina. SETAC Europe 21st Annual Meeting in Milan, Italy, 15-19 may.
- Di Marzio WD, Sáenz ME y Alberdi JL, 2008. Evaluación de la ecotoxicidad de efluentes industriales y municipales. Caso de estudio río Luján – región ciudad de Pilar. *Rev. Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 100: 102 – 105.
- Di Marzio WD, Sáenz ME, Alberdi JL, Tortorelli MC and Galassi S, 2005. Risk assessment of domestic and industrial effluents unloaded into a freshwater environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 61(3): 380-391.
- Joss A, Zabczynski S, Gobel A, Hoffmann B, Loffler D, McArdell C, 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Res.* 40(8):1686-1696.
- Omil F, Suárez S, Carballa M, Reif R, Lema J, 2010. Criteria for designing sewage treatment plants for enhanced removal of organic micropollutants. En: *Xenobiotics in the Urban water cycle*, Fatta et al. editors, Springer, NY.

WD Di Marzio. Dr. en Cs. Biológicas, Investigador Independiente del CONICET, Profesor ordinario de Ecotoxicología, Universidad Nacional de Luján (www.priet.unlu.edu.ar), Especialista en Microbiología y manejo de sistemas depurativos. Presidente Asociación Argentina de Ecotoxicología (www.aae.org.ar). Email: dimarzio@speedy.com.ar.