

Fecha: 21 de octubre de 2021

Hora: 11:00

Lugar: Facultad de Farmacia (Universidad de Valencia) - Salón de Grados.

Avda. Vicent Andrés Estellés s/n, 46100 Burjassot (València).

Título: Presiones antropogénicas en el Parque Natural de L'Albufera: Contaminación debida a fármacos y productos para el cuidado personal

Autor: Daniele Sadutto

Director de tesis: Yolanda Picó García

Departamento: CIDE (Centro de Investigaciones sobre Desertificación), Universidad de Valencia

Resumen

La contaminación medio ambiental, debida a la actividad antrópica, ha crecido de forma exponencial en el último siglo. Por esta razón la tesis se ha centrado en una clase de contaminantes, fiel reflejo de esta presión, los fármacos y productos para el cuidado personal (PPCPs). El trabajo realizado incluye la optimización de métodos analíticos para detectar estos compuestos y la aplicación de estos a muestras medioambientales, para evaluar el estado de contaminación de una importante Reserva Natural. En primer lugar, se realizó una revisión bibliográfica que describe la importancia de cada paso en la preparación de la muestra para optimizar la determinación de estos contaminantes en ecosistemas acuáticos.

Posteriormente, se propusieron dos métodos de extracción en fase sólida para determinar, mediante el uso del HPLC-MS/MS, 32 PPCPs en aguas y sedimentos. El primero, el método SDS, caracterizado por la formación de un par iónico, gracias a la presencia de una solución de SDS (dodecil sulfato de sodio) durante la activación de los cartuchos (Strata-X). El segundo, método WC (mixed mode), caracterizado por cartuchos con sorbentes mixtos a intercambio catiónico (Strata-X-CW). Los dos métodos resultaron ventajosos para fármacos básicos y neutros que son de alta a moderadamente polares y están ionizados a pH medioambientales. Además, proporcionaron también parámetros de validación adecuados para los productos de carácter ácido.

Una vez optimizados los métodos, se aplicaron a muestras recogidas en el Parque Natural de L'Albufera (Valencia). Por obtener una visión global del estado de contaminación del área, se eligieron 53 puntos de muestreo ubicados en toda la zona, incluyendo más de 100 muestras totales de sedimentos, suelos, aguas superficiales y residuales. El seguimiento de los contaminantes realizado muestra la contribución de la presión antrópica a la alteración del ecosistema, ya que se encontró un gran porcentaje de los PPCPs estudiados, en las distintas matrices, a concentraciones de ng L^{-1} en aguas y ng g^{-1} en suelos y sedimentos.

Además, se incluyeron otros estudios. Cómo la evaluación de la eficiencia de las EDAR cuyos efluentes se utilizan para el riego y por esto pueden jugar un papel clave en la contaminación del parque. Los resultados indican los compuestos con peores eliminaciones (ej. tramadol). Igualmente,

los datos relacionados con la presencia de PPCPs en las distintas matrices, permitieron realizar un estudio sobre la distribución geográfica en todo el territorio y evaluar la presión antrópica, dependiendo del área involucrada, calculando las diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de los contaminantes en diferentes áreas. Finalmente, el posible impacto sobre el ecosistema de estos compuestos fue evaluado considerando el cociente de riesgo (HQ) para tres niveles tróficos de los ecosistemas acuáticos.

Títol: Pressions antropogèniques al Parc Natural de L'Albufera: Contaminació deguda a fàrmacs i productes per a la cura personal

Autor: Daniele Sadutto

Director de tesis: Yolanda Picó García

Resum

La contaminació mediambiental, deguda a l'activitat antròpica, ha crescut de manera exponencial en l'últim segle. Per aquesta raó la tesi s'ha centrat en una classe de contaminants, fidel reflex d'aquesta pressió, els fàrmacs i productes per a la cura personal (PPCPs). El treball realitzat inclou l'optimització de mètodes analítics per a detectar aquests compostos i l'aplicació d'aquests a mostres mediambientals, per a avaluar l'estat de contaminació d'una important Reserva Natural. En primer lloc, es va realitzar una revisió bibliogràfica que descriu la importància de cada pas en la preparació de la mostra per a optimitzar la determinació d'aquests contaminants en ecosistemes aquàtics.

Posteriorment, es van proposar dos mètodes d'extracció en fase sòlida per a determinar, mitjançant l'ús del HPLC-MS/MS, 32 PPCPs en aigües i sediments. El primer, el mètode SDS, caracteritzat per la formació d'un parell iònic, gràcies a la presència d'una solució de SDS (dodecil sulfat de sodi) durant l'activació dels cartutxos (Strata-X). El segon, mètode WC (mixed mode), caracteritzat per cartutxos amb sorbents mixtos a intercanvi catiònic (Strata-X-CW). Els dos mètodes van resultar avantatjosos per a fàrmacs bàsics i neutres que són d'alta a moderadament polars i estan ionitzats a pH mediambientals. A més, van proporcionar també paràmetres de validació adequats per als productes de caràcter àcid.

Una vegada optimitzats els mètodes, es van aplicar a mostres recollides al Parc Natural de L'Albufera (València). Per obtindre una visió global de l'estat de contaminació de l'àrea, es van triar 53 punts de mostreig situats en tota la zona, incloent més de 100 mostres totals de sediments, sòls, aigües superficials i residuals. El seguiment dels contaminants realitzat mostra la contribució de la pressió antròpica a l'alteració de l'ecosistema, ja que es va trobar un gran percentatge dels PPCPs estudiats, en les diferents matrius, a concentracions de ng L^{-1} en aigües i ng g^{-1} en sòls i sediments.

A més, es van incloure altres estudis. Com l'avaluació de l'eficiència de les EDAR els efluents de les quals s'utilitzen per al reg i per això poden jugar un paper clau en la contaminació del parc. Els resultats indiquen els compostos amb pitjors eliminacions (ex. tramadol). Igualment, les dades

relacionades amb la presència de PPCPs en les diferents matrius, van permetre realitzar un estudi sobre la distribució geogràfica en tot el territori i avaluar la pressió antròpica, depenent de l'àrea involucrada, calculant les diferències estadísticament significatives entre les concentracions dels contaminants en diferents àrees. Finalment, el possible impacte sobre l'ecosistema d'aquests compostos va ser avaluat considerant el quocient de risc (HQ) per a tres nivells tròfics dels ecosistemes aquàtics.

Date: 21 October 2021

Time: 11:00 a.m.

Place: Faculty of Pharmacy (University of Valencia) - Salón de Grados.

Avda. Vicent Andrés Estellés s/n, 46100 Burjassot (València).

Title: Anthropogenic pressures in L'Albufera Natural Park: Contamination due to pharmaceuticals and personal care products.

Author: Daniele Sadutto

Thesis supervisor: Yolanda Picó García

Department: CIDE (Centro de Investigaciones sobre Desertificación), University of Valencia

Abstract

Environmental pollution, due to anthropic activity, has grown exponentially in the last century. For this reason, the thesis has focused on a class of pollutants that reflects this pressure, namely pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). The work carried out includes the optimisation of analytical methods to detect these compounds and the application of these to environmental samples to assess the state of contamination of an important Nature Reserve. First, a literature review was carried out describing the importance of each step in sample preparation to optimise the determination of these pollutants in aquatic ecosystems.

Subsequently, two solid-phase extraction methods were proposed to determine, using HPLC-MS/MS, 32 PPCPs in water and sediments. The first, the SDS method, is characterised by the formation of an ionic pair, thanks to the presence of a SDS (sodium dodecyl sulphate) solution during the activation of the cartridges (Strata-X). The second method, WC (mixed mode), is characterised by cartridges with mixed cation exchange sorbents (Strata-X-CW). Both methods proved advantageous for basic and neutral drugs that are highly to moderately polar and ionised at environmental pH. In addition, they also provided suitable validation parameters for acidic products.

Once the methods were optimised, they were applied to samples collected in L'Albufera Natural Park (Valencia). In order to obtain a global view of the pollution status of the area, 53 sampling points located throughout the area were chosen, including more than 100 total samples of sediment, soil, surface water and wastewater. The monitoring of the pollutants carried out shows

the contribution of anthropic pressure to the alteration of the ecosystem, as a large percentage of the PPCPs studied were found, in the different matrices, at concentrations of ng L⁻¹ in waters and ng g⁻¹ in soils and sediments.

In addition, other studies were included. Such as the evaluation of the efficiency of WWTPs whose effluents are used for irrigation and therefore may play a key role in the contamination of the park. The results indicate the compounds with the worst removals (e.g. tramadol). Likewise, the data related to the presence of PPCPs in the different matrices allowed a study to be carried out on the geographical distribution throughout the territory and to evaluate the anthropic pressure, depending on the area involved, calculating the statistically significant differences between the concentrations of pollutants in different areas. Finally, the possible impact on the ecosystem of these compounds was evaluated by considering the hazard quotient (HQ) for three trophic levels of aquatic ecosystems.