

Análisis de cuatro contaminantes emergentes en muestras de agua de la bahía de Cispatá, Córdoba-Colombia por cromatografía líquida de alta eficiencia (UHPLC-DAD)

Daniela Márquez Méndez^{1*}, Joel Alean Flórez¹ -, Saudith Burgos Núñez¹, Amado Frómata Navarro², José Marrugo Negrete¹.

¹ Universidad de Córdoba, Carrera 6 No. 76-103, Montería, Colombia.

² Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros, Izúcar, México.

*danielamarquez@correo.unicordoba.edu.co

Resumen

La liberación de Contaminantes Emergentes (CE) a los diferentes compartimentos ambientales, como el agua, los sedimentos y la biota, se han estado monitoreado ampliamente durante la última década en Colombia. Teniendo en cuenta la toxicidad y el daño a bajas concentraciones este estudio centro sus esfuerzos en cuantificar cuatro contaminantes emergentes en muestras de agua alrededor de la bahía de Cispatá en el departamento de Córdoba y la zona costera de esta. Los CE son Ibuprofeno, Gemfibrozilo, Triclosán y Cafeína, siendo el Gemfibrozilo el compuesto con mayor frecuencia de detección en las muestras y teniendo como concentración máxima 506.42 ng/L, seguido del analgésico Ibuprofeno con 1091.82 ng/L. Por otra parte, el Triclosán presento una concentración de 1106.17 ng/L la más alta de todo el estudio, mientras que la Cafeína potente estimulante presente en muchos productos energizantes de alta demanda, fue quien presento menor presencia en toda la zona de estudio. Además, destacando la gran sensibilidad y el sistema de instrumentación (HPLC-DAD), que proporcionaron bajos límites de detección haciendo esta una técnica idónea para la cuantificación de analitos.

Abstract

The release of Emerging Pollutants (EC) to the different environmental compartments, such as water, sediments, and biota, have been widely monitored during the last decade in the country. Considering the toxicity and damage at low concentrations, this study focused its efforts on quantifying four emerging pollutants in water samples around the Cispatá bay in the department of Córdoba and its coastal area. The ECs are Ibuprofen, Gemfibrozil, Triclosan and Caffeine, with Gemfibrozil being the compound with the highest detection frequency in the samples and having a maximum concentration of 506.42 ng / L, followed by the analgesic Ibuprofen with 1091.82 ng / L. On the other hand, Triclosan It presented a concentration of 1106.17 ng / L, the highest in the entire study, while the potent stimulant Caffeine present in many energizing products of high demand, was the one that presented the lowest presence in the entire study area. In addition, highlighting the great sensitivity and the instrumentation system (HPLC-DAD), which provided low detection limits making this technique ideal for the quantification of analytes

Palabras Claves: Estuario, Zona costera, Contaminantes emergentes.

Introducción

Los ambientes costeros y los estuarios, incluidas las aguas de transición y que se extienden hasta la plataforma continental, están sometidos a importantes presiones antropogénicas en todo el mundo, ya que una fracción significativa de la población mundial vive en áreas adyacentes a mares, océanos y grandes lagos. Las presiones antropogénicas sobre los ecosistemas costeros se han incrementado durante las últimas décadas. En respuesta a los problemas de este crecimiento poblacional, las comunidades científicas y los administradores ambientales que se ocupan de las aguas estuarinas y costeras han prestado mucha atención a las presiones ejercidas por los contaminantes emergentes que en las últimas décadas ya que están impactando negativamente a los ecosistemas. Dachs, J., & Méjanelle, L. 2010. Los contaminantes emergentes (CE) se definen como sustancias químicas sintéticas o naturales que no se monitorean comúnmente en el medio ambiente pero que tienen el potencial de ingresar y causar efectos adversos tanto ecológicos como en la salud humana. La liberación de contaminantes emergentes al medio ambiente probablemente ha ocurrido durante mucho tiempo, pero es posible que no se haya reconocido hasta que se desarrollaron nuevos métodos de detección. En otros casos, la síntesis de nuevos productos químicos o la eliminación de los existentes pueden crear nuevas fuentes de contaminación. Geissen, V et al 2015.

La mayoría de estos esfuerzos se han realizado en ríos y arroyos de agua dulce fuertemente afectados por efluentes de aguas residuales, donde se prevé que las concentraciones representan el peor de los casos con respecto a la exposición a la vida acuática. Sin embargo, debido a que los ambientes estuarinos y marinos generalmente reciben aportes de mezclas complejas de contaminantes químicos de una variedad de fuentes urbanas, incluyendo numerosos emisarios de aguas residuales municipales e industriales, la caracterización de las concentraciones de los contaminantes emergentes en estos ambientes también es importante. Los datos sobre la presencia en sistemas marinos o estuarinos de productos farmacéuticos en particular se limitan actualmente a un pequeño número de estudios de aguas superficiales (Benotti and Brownawell, 2007; Langford and Thomas, 2011; Thomas and Hilton, 2004; Togola and Budzinski, 2008; Weigel et al., 2002; Wille et al., 2010; Yang et al., 2011; Klosterhaus SL et al 2013).

En el Caribe colombiano, específicamente en la región del bajo Sinú entre la bahía de Cispatá y el delta del río Sinú se localizan las formaciones más importantes del departamento de Córdoba. Este ecosistema se destaca como uno de los pocos relictos boscosos de importancia en la parte baja de la Cuenca del río Sinú y por constituir refugios para algunos elementos fáunicos que han sido desplazados por las actividades agrícolas y pecuarias llevadas a cabo en esta región. Además de su función ecológica, el ecosistema brinda beneficios socioeconómicos (ingresos y alimentos) a las comunidades locales que dependen del aprovechamiento de los productos madereros y recursos pesqueros asociados al manglar (CVS & INVEMAR. 2010). Debido a la importancia ecológica y ambiental de los estuarios y esta zona costera, se planteó el siguiente objetivo de investigación cuantificar la presencia de los contaminantes emergentes Ibuprofeno, Genfibrozilo, Triclosán y Cafeína, en muestras de agua de la bahía de Cispatá, Córdoba-Colombia por cromatografía líquida de alta eficiencia (UHPLC- DAD).

Metodología

Área de estudio y toma de muestras: La bahía de Cispatá y La zona costera del Golfo de Morrosquillo – Norte de Colombia comprende territorios de los municipios de Tolú y de San Onofre (departamento de Sucre), así como de San Antero (departamento de Córdoba) (Ver figura 1). La zona estuarina de Cispatá, es uno de los bosques de manglar más extensos y mejor desarrollados del Caribe Colombiano, se encuentra bajo la influencia del río Sinú y la creciente actividad humana en el litoral (Cabrera.,2004, Ruiz M.,et al 2008).

En cada uno de los 8 puntos de muestreo se recolectaron muestras de agua, que fueron almacenadas en botellas de vidrio ámbar de 1 L y tapadas con papel aluminio seguido de su respectiva tapa rosca, estas fueron colectadas a 50 – 60 cm de profundidad, teniendo en cuenta que no quedara espacio para el oxígeno. Luego de recolectadas las muestras se llevaron al laboratorio de Toxicología y Gestión ambiental en cadena de frío de aproximadamente a 4°C (APHA, 2005). Los sitios de muestreo están designados de la siguiente manera, P1: Punta Nisperal, P2: Punta Nisperal, P3-Zarapa, P4-Caño Remedía Pobre, P5-Entrada Bahía Cispatá, P6-Después del puerto, P7-Antes del puerto y P8-Antes de playa blanca

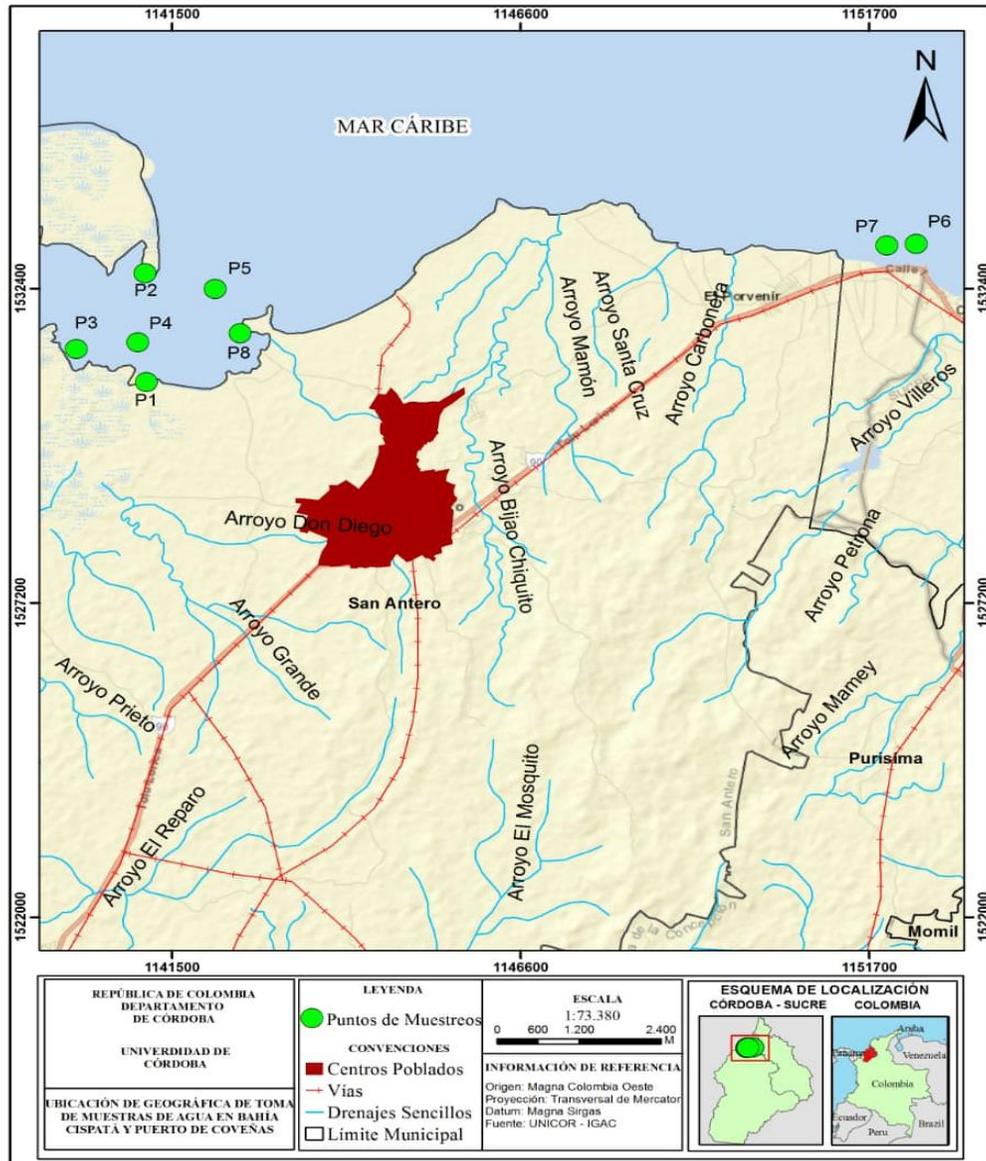


Figura1. Sitios de muestreo Bahía de Cispatá

Análisis de CE en muestras de agua

Validación y control de calidad: Los siguiente son los puntos de la toma de muestras, fueron tomados en la zona estuarina y costera del golfo de Morrosquillo en Córdoba-Colombia (Ver figura 1). Las muestras extraídas contaron con una muestra enriquecida con los compuestos de interés así así mismo una muestra blanco para el control de calidad de proceso (Ver tabla 1). El límite de detección y cuantificación del método se obtuvo teniendo en cuenta el factor de dilución de la muestra.

Extracción y limpieza: Las muestras fueron filtradas antes de su extracción con filtros de cuarzo (Micro Quartz Filters 4'' Round, Tisch Enviromental), como método de extracción se utilizó extracción en fase solida (SPE), con cartuchos C18 (Bond Elut C18-Agilent), a cada muestra se le

ajustó el pH a 2 con Ácido acético, los cartuchos fueron acondicionados con una mezcla de Acetato de etilo: Acetona (50:50), Metanol y agua (pH 2) y eluidos con Acetato de etilo: Acetona (50:50). La metodología descrita anteriormente fue la propuesta por Togola y Budzinski (2007), con ligeras modificaciones.

Detección y cuantificación: Para la detección y cuantificación de los contaminantes emergentes se usó un cromatógrafo líquido UHPLC Dionex Ultimate 3000 de Thermo Scientific (USA), equipado con una bomba cuaternaria LPP3400SD, un automuestreador WPS-3000 Splitloop, con compartimiento de columna termostaticado TCC-3000, detector de arreglo de diodos (DAD) y detector de fluorescencia (FLD). Para el análisis de Ibuprofeno, Genfibrozilo y Triclosán (Restek, USA) se usó una columna C18, 150mm de longitud, 4.6 mm ID y 5 µm de tamaño de partícula de Restek, se llevó a cabo en fase reversa en elución isocrática y proporción de solvente 75% de acetonitrilo y 25% agua a un flujo de 0.5 mL/min. Para el análisis de datos se empleó el software Chromeleon 7.0 (Thermo Scientific 2013).

Tabla 1. Datos de Validación del método

	Ibuprofeno	Genfibrozilo	Triclosán	Cafeína
Tiempo de Retención	4.927	5.895	6.627	3.910
Rango Lineal (µg/L)	10-200	10-200	10-200	10-200
Coefficiente de Regresión	0.999	0.999	0.999	0.999
Porcentaje de Recuperación	98.71	92.61	86.41	72.24
Límite de Detección del método (ug/L) (LDM)	0.008	0.004	0.008	0.01
Límite de Cuantificación del método (ug/L) (LCM)	0.02	0.01	0.02	0.02

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que, de los cuatro compuestos evaluados, el Genfibrozilo fue el que presentó mayor presencia en los ocho sitios de muestreo, representado en el 87.5 % de las muestras con concentraciones que van desde ND hasta 506.42 ng/L (Ver tabla 2); estos resultados son comparables con los reportados por Silva et al. 2011 quienes encontraron concentraciones entre ND y 212 ng/L en aguas estuarinas del río Ebro en España. Las concentraciones más altas de Genfibrozilo se hallaron en P2 y P4, que pertenecen a las zonas estuarinas de punta terraplén (506.4ng/L) y Caño Remedía pobre (373.91ng/L).

Como se puede observar en la figura 2, las concentraciones de este regulador de lípidos se van reduciendo a medida que se va alejando de la zona estuarina y entrando a la zona marina. Este resultado va relacionado a la alta salinidad que presentan las aguas costeras además del efecto

dilución, a medida que aumenta la salinidad disminuyen la concentración de varios compuestos como lo muestra Lara-Martín, P et al., 2014.

Tabla 2. Concentraciones en ng/L en los diferentes puntos de muestreo.

Sitios de Muestreo	Ibuprofeno	Genfibrozilo	Triclosán	Cafeína
P1	231.44	ND	637.87	ND
P2	84.20	506.42	536.72	ND
P3	ND	82.42	1106.17	289.07
P4	1091.82	373.91	ND	944.67
P5	253.49	96.56	ND	204.53
P6	107.94	9.53	30.38	80.53
P7	ND	55.87	28.20	130.93
P8	66.77	33.31	25.35	ND

ND: No detectado

El Ibuprofeno y el Triclosán se presentaron en el 75% de las muestras, para el ibuprofeno las concentraciones van desde ND- 1091.82 ng/L presentándose la concentración más alta en el Caño Remedía Pobre; estos resultados son parecidos a un estudio realizado en la zona costera de Brasil por Pereira, C et al 2016, donde encontraron concentraciones promedio de agua superficial: 1818.96 ng/L y del fondo: 1125.42 ng/L. Cabe resaltar que en toda esta zona estuarina y costera se han reportado hallazgos recientes que parecen indicar que esta zona se ha visto afectada por la escorrentía de fertilizantes químicos, herbicidas, pesticidas, entrada de aguas residuales domésticas y derrames de sustancias nocivas como hidrocarburos (Feria et al. 2010) and Paternina-Uribe 2011, S. Burgos-Núñez et al.2017).

Para el Triclosán (TCS) la máxima concentración fue encontrada en Punta Zarapa (1106.17 ng/L) y la más baja fue ND en dos puntos (P4 y P5). En la zona estuarina se presentaron las concentraciones más altas (Punta Nisperal, Punta Terraplén y Zarapa) como se puede observar en la tabla 2, estos resultados son altos con respecto a los presentados por Min Lv et al 2014 en aguas estuarinas superficiales de Río Jiulong en el Sureste de China que van desde 2.56 ng/L a 27.25 ng/L. Toda esta zona está influenciada por tres grandes municipios del departamento de Córdoba – Colombia, que son San Antero, Lorica y San Bernardo del Viento además de la zona hotelera y la desembocadura del Río Sinú, trayendo consigo este compuesto; es importante resaltar que a lo largo de su cauce el Río Sinú recibe aguas de 9 municipios, algunos de los cuales no cuentan con sistema de tratamiento de aguas residuales (Victoria de la Hoz, 2004), recibiendo de forma directa contaminación de tipo orgánico y metálico (Frómata, A. E.N., & Inzunza, Z. C. L 2019). Y por último tenemos al estimulante Cafeína que se presentó en el 63% de las muestras con concentraciones desde ND hasta 944.67 ng/L estos resultados contrastan con los reportados por S. Bayen et al.2013 que muestra en su estudio una concentración máxima de 655 ng/L en aguas costeras de Singapur. Este estudio presenta una línea base de la presencia de contaminantes que producen un riesgo ecológico a toda esta zona, además de una contaminación netamente antropogénica que ha traído consigo el aumento del turismo en toda esta zona del caribe colombiano.

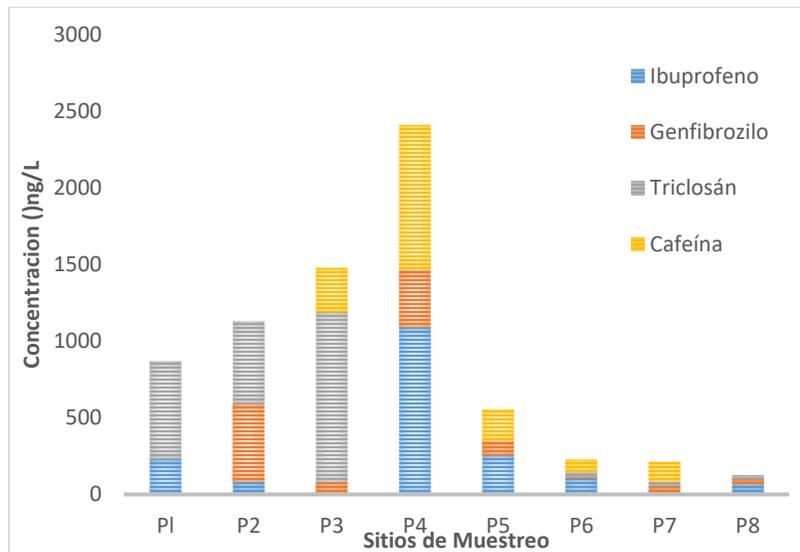


Figura 2. Sitios de Muestreo vs Concentración (ng/L)

Conclusión

En este estudio se cuantificaron cuatro contaminantes emergentes, en 8 sitios de muestreo alrededor de la Bahía de Cispatá y la zona costera del departamento de Córdoba, siendo el Genfibrozilo junto con el Ibuprofeno los compuestos encontrados con mayor frecuencia en este estudio, esto se encuentra estrechamente relacionado con la amplia población que rodea la zona y el alto consumo de estos, el Triclosán es un compuesto utilizado en muchos productos de aseo personal y la Cafeína un potente estimulante energético estos se encontraron en menor proporción esto debido a la sensibilidad de estos compuestos a una posible degradación o a las condiciones de salinidad y efecto dilución de la zona. Este estudio representa una alerta sobre el alto costo que estaría pagando el ecosistema con el aumento de las actividades antropogénicas alrededor de estos.

Referencias

- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21th Ed. American Water Works Association. Water Environment Federation, Washington, DC.

- Bayen, S., Zhang, H., Desai, M. M., Ooi, S. K., & Kelly, B. C. (2013). Occurrence and distribution of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds in Singapore's marine environment: influence of hydrodynamics and physical–chemical properties. *Environmental pollution*, 182, 1-8.
- Benotti, M. J., & Brownawell, B. J. (2007). Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry-and wet-weather conditions. *Environmental science & technology*, 41(16), 5795-5802.
- Burgos-Núñez, S., Navarro-Frómata, A., Marrugo-Negrete, J., Enamorado-Montes, G., & Urango-Cárdenas, I. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the Cispatá Bay, Colombia: A marine tropical ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, 120(1-2), 379-386.
- Cabrera, A. Variación de cobertura de mangle en el Antiguo Delta del Río Sinú-Caribe Colombiano entre 1980-2004 y cambios estacionales del índice de vegetación. http://gers.uprm.edu/geol6225/pdfs/a_cabrera.pdf.
- Corporación Autónoma de Córdoba- CVS & Instituto de investigaciones marinas y costeras – INVEMAR. (2010). Cispatá-La Balsa-Tinajones, D. M. I. Plan Integral de Manejo.
- da Silva, B. F., Jelic, A., López-Serna, R., Mozeto, A. A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere*, 85(8), 1331-1339.
- Dachs, J., & Méjanelle, L. (2010). Organic pollutants in coastal waters, sediments, and biota: a relevant driver for ecosystems during the Anthropocene?. *Estuaries and Coasts*, 33(1), 1-14.---- Valiela, I. 1995. *Marine ecological processes*. New York: Springer.
- Feria, J.J., Marrugo, J.L., Gonzalez, H., 2010. Heavy metals in Sinu river, Department of Cordoba, Colombia, South America. *Revista Facultad De Ingenieria-Universidad De Antioquia* 55, 35–44.
- Frómata, A. E.N., & Inzunza, Z. C. L. (2019) Tópicos sobre contaminantes y contaminación del agua. CONACYT, Registro Nacional de Instituciones y Empresas Científicas y Tecnológicas. 1a. edición.
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., ... & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *International soil and water conservation research*, 3(1), 57-65.
- Klosterhaus, S. L., Grace, R., Hamilton, M. C., & Yee, D. (2013). Method validation and reconnaissance of pharmaceuticals, personal care products, and alkylphenols in surface waters, sediments, and mussels in an urban estuary. *Environment international*, 54, 92-99.
- Langford, K., & Thomas, K. V. (2011). Input of selected human pharmaceutical metabolites into the Norwegian aquatic environment. *Journal of environmental monitoring*, 13(2), 416-421.
- Lara-Martín, P. A., González-Mazo, E., Petrovic, M., Barceló, D., & Brownawell, B. J. (2014). Occurrence, distribution and partitioning of nonionic surfactants and pharmaceuticals in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY). *Marine pollution bulletin*, 85(2), 710-719.
- Lv, M., Sun, Q., Xu, H., Lin, L., Chen, M., & Yu, C. P. (2014). Occurrence and fate of triclosan and triclocarban in a subtropical river and its estuary. *Marine pollution bulletin*, 88(1-2), 383-388.

- Paternina-Urbe, R., 2011. Evaluación de la contaminación por metales pesados en la Ciénaga la Soledad y Bahía de Cispatá, cuenca del Bajo Sinú, departamento de Córdoba Departamento de Biología. Tesis de Maestría Universidad de Córdoba, Montería, pp. 121.
- Pereira, C. D. S., Maranhão, L. A., Cortez, F. S., Pusceddu, F. H., Santos, A. R., Ribeiro, D. A., ... & Guimarães, L. L. (2016). Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. *Science of the Total Environment*, 548, 148-154.
- Ruiz M., Bernal G., Polanía J. (2008). *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras – INVEMAR.*, 37, 31-51.
- Thermo Scientific 2013
- Thomas, K. V., & Hilton, M. J. (2004). The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Marine pollution bulletin*, 49(5-6), 436-444.
- Togola, A., & Budzinski, H. (2008). Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography a*, 1177(1), 150-158.
- TOGOLA, Anne; BUDZINSKI, Hélène. Analytical development for analysis of pharmaceuticals in water samples by SPE and GC–MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2007, vol. 388, no 3, p. 627-635.
- Vilorio de la Hoz, J., (2004). La economía del departamento de Córdoba: ganadería y minería como sectores claves. Documentos de trabajo sobre Economía Regional Banco de la República.
- Weigel, S., Kuhlmann, J., & Hühnerfuss, H. (2002). Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibrac acid, caffeine and DEET in the North Sea. *Science of the Total Environment*, 295(1-3), 131-141.
- Wille, K., Noppe, H., Verheyden, K., Bussche, J. V., De Wulf, E., Van Caeter, P., ... & Vanhaecke, L. (2010). Validation and application of an LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 13 pharmaceuticals in seawater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(5), 1797-1808.
- Yang, Y., Fu, J., Peng, H., Hou, L., Liu, M., & Zhou, J. L. (2011). Occurrence and phase distribution of selected pharmaceuticals in the Yangtze Estuary and its coastal zone. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 588-596.