

DETECCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL LAGO YPACARAI

Ninfa C. Castro de Maldonado^{a*}, Esteban Antonio Ferro B.^b,
Francisco P. Ferreira^c

^{a*}*Facultad de Ciencias Químicas-UNA, Paraguay, ncastro@rec.una.py.*

^b*Facultad de Ciencias Químicas-UNA, Paraguay, estebanferrob@gmail.com.*

^c*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-UNA, Paraguay, licfranferre10@gmail.com.*

**Autor por correspondencia*

RESUMEN

El lago Ypacarai sirve de fuente de abastecimiento de agua potable a diversas ciudades de su cuenca y como lugar de recreación en las estaciones veraniegas; su probable contaminación por fuentes antropogénicas y el daño ecológico asociado, ha generado la preocupación científica. En este contexto, actualmente los contaminantes emergentes son elegidos como tema de investigación, pues su principal característica radica en que son sustancias que forman parte de los productos de uso rutinario en hogares e industrias y para los cuales no se tienen definidos límites máximos permitidos en las leyes de protección ambiental. Este trabajo buscó detectar la posible presencia de contaminantes emergentes en aguas superficiales del lago, para lo cual se colectaron muestras de 6 puntos en 4 campañas trimestrales y mediante la optimización de métodos de cromatografía líquida y cromatografía de gases se analizaron y detectaron atrazina, cafeína, cipermetrina, estradiol, imidacloprid, metil y propil parabenos. Se determinaron los parámetros fisicoquímicos: pH, oxígeno disuelto, conductividad, olor, color, temperatura del agua y del ambiente, turbidez, DBO₅, DQO, así como fósforo y nitrógeno total, según lo descrito en el Standard Methods 23st Edition y se compararon los valores con normativas vigentes. En las muestras del lago Ypacarai se detectaron concentraciones inferiores a los límites de cuantificación para cada molécula del estudio.

PALABRAS CLAVE: Contaminantes emergentes, Cromatografía Líquida, Cromatografía de Gases, Optimización.

1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la preocupación por la contaminación ambiental se ha intensificado debido al alto nivel de vida y la demanda de los consumidores, que están generando una serie de residuos y contaminantes, de los cuales hasta hace unos años no se disponía de información que evidenciara el peligro que implica su presencia en el medio ambiente (Robles-Molina, 2012; Rasheed, Bilala, Nabeel, Adeel, & Iqbal, 2019).

Entre esas sustancias se encuentran una variedad de compuestos sintéticos ampliamente utilizados, incluidos cosméticos, pesticidas, productos farmacéuticos, hormonas esteroides, productos para el cuidado personal, retardantes de llama, productos para la limpieza del hogar y de la industria, entre otros y que se conocen como *contaminantes emergentes* (CE) o micro contaminantes, que están comúnmente presentes en el agua, pero sólo recientemente se han identificado como importantes contaminantes del agua. (Rasheed, Bilala, Nabeel, Adeel, & Iqbal, 2019).

Se conoce que estos compuestos entran al ambiente a través de algunas fuentes y vías, tales como aguas residuales de tipo doméstico e industrial, efluentes hospitalarios, de actividades agrícolas y ganaderas y de tanques sépticos, llegando a las aguas superficiales en diferentes concentraciones y para los cuales los criterios de calidad ambiental aún no se han podido especificar. Además, las plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales no están diseñadas para eliminarlos, lo que es motivo de preocupación científica y para las entidades ambientales reguladoras (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012).

Muchos contaminantes, sus subproductos y metabolitos están presentes en el ambiente en concentraciones en el orden de picogramos, nanogramos e microgramos por litro (pg L^{-1} ; ng L^{-1} ; ug L^{-1} , respectivamente) y requieren métodos analíticos con límites de detección muy bajos para que sean detectados. (Dias Wolf, 2020).

Nuestro país no está ajeno a ésta problemática, nuestros recursos hídricos también están siendo afectados por la contaminación y entre ellos el lago Ypacarai y su cuenca, que, aunque fue declarado en el 2014 a través de la Ley 5256/14 como Área Silvestre Protegida, recibe a través de sus afluentes la descarga de un gran número de posibles contaminantes de diversos tipos (Itaipú, 2016).

Como ejemplos se pueden citar desechos orgánicos urbanos, domésticos e industriales, aportes difusos por escorrentía, que mayoritariamente provienen de la actividad agrícola-ganadera y que desembocan al lago a través de los arroyos y que favorecen la proliferación de algas denominadas algas cianobacterias, capaces de producir cianotoxinas que puede representar un problema para otros organismos del medio acuático y para el ser humano (Itaipú, 2016).

Sin embargo, estas cianotoxinas no son los únicos contaminantes que podrían estar presentes en aguas del lago, en la actualidad se hace necesario investigar sobre aquellas sustancias a la que los investigadores han denominado "*contaminantes emergentes*", los cuales por ser sustancias empleadas rutinariamente y para las que muchas veces no existe regulación, se convierten en un tema atractivo desde diferentes puntos de vista.

Según una publicación del MADES en su página web de principios de 2020 (09/01/2020), a nivel país en el año 2019 se han presentado 6771 proyectos en procura de las correspondientes licencias ambientales, de los cuales 4117 ya la obtuvieron (<http://www.mades.gov.py/2020/01/09/lista-de-declaraciones-de-impacto-ambiental-no-retiradas-hasta-el-momento/>); esto nos da un panorama del aumento de la explotación del uso de la tierra a nivel país y del que tampoco se escapa la cuenca del lago Ypacarai, lo que también incrementa la variedad y cantidad de los contaminantes que pueden llegar a sus aguas. Por los antecedentes mencionados, se planteó como hipótesis de trabajo la posible existencia de contaminantes emergentes en aguas superficiales del lago Ypacarai, que motivó a investigar sobre la determinación analítica de estas sustancias en aguas superficiales del lago. Este trabajo aporta datos útiles para investigaciones futuras, con vistas a enriquecer el conocimiento que permita la inclusión y establecimiento de límites para los contaminantes emergentes en nuestras leyes de protección a cuerpos hídricos.

2 METODOLOGÍA

Para éste trabajo que fue de tipo observacional descriptivo y longitudinal, tomando como criterio de muestreo abarcar las cuatro estaciones del año, se colectaron muestras de agua superficial en 6 puntos del Lago Ypacarai en 4 campañas trimestrales para evaluar variabilidad debido al clima, siguiendo los delineamientos del Standard Methods 23st Edition y la Guía Nacional de Coleta y Preservação de Amostras (Companhia Ambiental do Estado de Sao Paulo: Organizadores: Carlos Jesús Brandao et al., 2011).

Se realizaron determinaciones de parámetros fisicoquímicos *in situ* como ser pH, oxígeno disuelto, conductividad, olor, color, temperatura del agua y del ambiente y en el laboratorio se determinaron turbidez, DBO₅, DQO, así como fósforo y nitrógeno total, según los métodos citados en el Standard Methods 23st Edition y comparados con la Resolución 222/02 para aguas de Clase I y Clase II.

Para el tratamiento de las muestras se empleó la técnica de extracción líquido-líquido según los delineamientos de los métodos EPA 3510b (USEPA 2da Revisión, 1994) y 3510c (USEPA, 1996, 1996). Se utilizaron procedimientos optimizados de cromatografía líquida acoplada a detector de Arreglo de Diodos y multiresiduo por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para el análisis de las muestras de aguas superficiales del lago Ypacarai, para investigar imidacloprid por HPLC (PDA); atrazina, cafeína, cipermetrina, estradiol y parabenos por GC-MS/MS, los resultados obtenidos fueron evaluados según Normativas nacionales e internacionales de la Comisión Europea y publicados en las siguientes Directrices:

- *Directrices de calidad del agua para la protección de la vida acuática - Agua dulce Concentración a largo plazo ($\mu\text{g L}^{-1}$) 0,23 (igual a 0,23 ng mL^{-1})* Directriz provisional. (https://www.ccme.ca/en/chemical/121#_aqf_fresh_concentration)
- *Directrices de calidad del agua para la protección de la vida acuática - Agua dulce - Concentración a largo plazo ($\mu\text{g L}^{-1}$) 1,8 (igual a 1,8 ng mL^{-1}) - Valor de referencia ligeramente modificado del CCREM 1987 + Apéndices debido a la reevaluación de las cifras significativas.* (https://www.ccme.ca/en/chemical/10#_aqf_fresh_concentration)
- *Límite máximo aceptable de detección del método (ng L^{-1} convertido a ng mL^{-1}) para 17-alfa-etmylestradiol (EE2) y el 17-beta-estradiol (E2), estrona (E1), según la decisión de ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión Europea publicado en el Diario Oficial de la Unión Europea 7.6.2018.* (<https://www.boe.es/doue/2018/141/L00009-00012.pdf>)

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los parámetros físico-químicos determinados se presentan en la **Tabla 1**, los mismos fueron comparados con los límites de la Resolución 222/02 de la SEAM (hoy MADES); luego de comparar con los límites de la Normativa, se observó que los parámetros que superan los límites establecidos para aguas de clase II fueron: turbidez, los nutrientes fósforo y nitrógeno total en las 4 campañas, color real durante la segunda campaña, DBO₅ en la tercera y la cuarta campaña. Estos resultados pudieron haber sido influenciados por las condiciones atípicas de sequía extrema, además de la actividad antropogénica en la cuenca debida a la cuarentena por la pandemia.

Tabla 1 Datos de parámetros físico-químicos de las muestras colectadas en el lago Ypacarai, año 2020

		Oxígeno Disuelto (mg O ₂ L ⁻¹)	pH (Unidad de pH)	Conductividad (μS cm ⁻¹)	Turbidez (NTU)	Color (real) (mg Pt L ⁻¹)	DBO-5 (20° C) (mg O ₂ L ⁻¹)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Fósforo total en agua (mg L ⁻¹)	Nitrógeno total en agua (mg L ⁻¹)
1a C. Feb. '20	LY1	7,54	7,76	313	317	60,0	1,94	45,3	0,649	1,80
	LY2	6,80	6,98	321	513	430	1,09	45,5	0,626	1,54
	LY3	7,34	7,75	331	707	50,0	0,810	57,0	0,465	1,31
	LY4	6,95	7,70	329	583	40,0	0,920	52,4	0,508	1,22
	LY5	7,45	7,71	342	368	40,0	0,800	39,9	0,411	1,32
	LY6	7,10	7,74	283	214	40,0	2,47	63,4	0,378	1,04
2a C. May '20	LY1	7,85	6,00	428	723	45,0	1,35	1299	0,614	2,87
	LY2	8,50	6,86	466	1280	78,0	0,87	614	0,773	5,57
	LY3	8,32	6,66	398	263	20,0	4,32	2220	0,779	1,92
	LY4	8,90	7,35	441	780	146,0	2,08	3774	1,140	8,04
	LY5	8,73	6,50	156	348	33,0	1,62	820	0,474	1,52
	LY6	8,13	6,66	440	239	79,0	0,75	318	0,492	1,78
3a C. Ago '20	LY1	8,95	7,33	455	717	20,0	1,06	71,9	2,25	0,473
	LY2	8,24	7,12	472	2880	24,0	1,44	86,8	3,10	0,581
	LY3	8,81	7,98	508	702	29,0	6,67	126	3,36	0,563
	LY4	8,31	7,34	601	501	20,0	5,10	135	2,69	0,444
	LY5	8,82	7,92	540	451	41,0	5,49	106	2,54	0,493
	LY6	8,41	7,75	409	707	29,0	2,39	84,3	6,09	0,852
4a C. Nov '20	LY1	7,99	8,15	597	719	51,0	1,46	222	0,504	2,43
	LY2	8,14	8,14	610	634	44,0	5,96	208	0,563	3,21
	LY3	7,90	8,12	604	539	54,0	3,12	178	0,478	2,27
	LY4	7,90	8,15	596	592	39,0	1,37	221	0,485	2,46
	LY5	7,86	8,12	623	670	52,0	1,11	289	0,489	2,40
	LY6	8,15	8,03	523	514	54,0	1,25	170	0,419	1,97
Ref.	Clase I	No inferior a 6 mg O ₂ L ⁻¹	6,0 - 9,0	Sin Límites	Hasta 40 NTU	Hasta 15 mg Pt L ⁻¹	Hasta 3 mg O ₂ L ⁻¹	Sin Límites	Máximo 0,025 mg L ⁻¹	Máximo 0,30 mg L ⁻¹
	Clase II	No inferior a 5 mg O ₂ L ⁻¹	6,0 - 9,0	Sin Límites	Hasta 100 NTU	Hasta 75 mg Pt L ⁻¹	Hasta 5 mg O ₂ L ⁻¹	Sin Límites	Máximo 0,050 mg L ⁻¹	Máximo 0,60 mg L ⁻¹
	LC Mét.	0,01 mg O ₂ L ⁻¹	1 - 14	0 a 19999 μS cm ⁻¹	0,1 NTU	5 mg Pt L ⁻¹	0,01 mg O ₂ L ⁻¹	6,5 mg O ₂ L ⁻¹	0,01 mg (PO ₄) ⁻³ L ⁻¹	0,05 mg NL ⁻¹
Código de colores:		Clase I	Clase II	Supera Clase II						

En cuanto a las determinaciones por cromatografía líquida y cromatografía de gases acoplada a Espectrometría Masa-masa; todos los resultados obtenidos para las muestras del lago Ypacarai de las 4 campañas se encontraban por debajo del límite de cuantificación con porcentajes de Recuperación que varían entre 89,5 a 98,1%, y atendiendo a los criterios de aceptación de la bibliografía empleada se declararon como confiables ya que respondieron satisfactoriamente a cada parámetro de la optimización de los métodos, en la **Tabla 2** se presentan los límites de Detección y Cuantificación para cada analito del trabajo de investigación.

Tabla 2. Límites de Detección, de Cuantificación y Porcentajes de Recuperación para los analitos en estudio

	Analitos en estudio						
	ATR	CAF	CIP	EST	IMI	MP	PP
<i>LD (ng mL⁻¹)</i>	0,00115	0,000781	0,00126	0,00347	0,000671	0,00119	0,000432
<i>LQ (ng mL⁻¹)</i>	0,00230	0,00156	0,00251	0,00693	0,00134	0,00237	0,000865
<i>% Recuperación</i>	93,7	92,1	89,5	96,9	96,7	98,1	98,1
<i>Referencias</i>	ATR: Atrazina - CAF: Cafeína - CIP: Cipermetrina - EST: Estradiol IMI: Imidacloprid - MP: Metil Parabeno - PP: Propil Parabeno						

Investigadores como Iturburu en estudios realizados en Canadá, Estados Unidos, Holanda y diferentes provincias de Argentina (Iturburu, 2017), Mas, L. et al (Mas, 2020), y tras revisiones bibliográficas Batista Ch. (Bautista Chivata, 2020) en EEUU, Alemania, Singapur y Canadá y Lecomte et al (Lecomte, Habauzit, Charlier, & Pakdel, 2017) han reportado niveles detectados e informados como inferiores al límite de cuantificación para los analitos y sus metabolitos de degradación, entre ellos atrazina, imidacloprid, cipermetrina, cafeína, estradiol y etinil estradiol, entre otros por debajo del límite establecido por la Comunidad Europea de 0,1 µg L⁻¹ (en el caso de la atrazina).

Es importante señalar que el año 2020 durante el cual se realizaron los muestreos, fue un año particularmente atípico, tanto en actividad antropogénica reducida por pandemia, como en lo referente a condiciones climáticas con largos períodos de extrema sequía, como lo reportaban los informes mensuales y el anuario de la DINAC para el año 2020, se estima que los resultados obtenidos pudieron haber estado influenciados por dichas condiciones coincidiendo en lo que Yihan Ch., reportó en sus trabajos de que las condiciones de temperatura y otros factores ambientales influyen de modo significativo en el ingreso de los contaminantes a los cuerpos de agua también reportó que la lluvia y la temperatura se consideraron como los principales factores que influyen en la vía de entrada de los plaguicidas a cuerpos de agua, señaló además que no se encontraron diferencias significativas a lo largo del gradiente ambiental en la estación seca. Pero si concluyeron diferencias significativamente altas en la estación húmeda en comparación con las de la estación seca, probablemente por la baja solubilidad en agua, alta capacidad de adsorción y otras propiedades físico químicas propias de cada sustancia (Yihan & Kaifeng, 2018).

4 CONCLUSIONES

Con las metodologías optimizadas se identificaron y cuantificaron las moléculas en estudio, aunque los valores para los 7 analitos en las 24 muestras de agua superficial del lago Ypacarai, se encontraban entre el límite de detección y el límite de cuantificación por lo cual se reportaron como inferiores al límite de cuantificación para cada uno de ellos. Dichos métodos servirán para próximos trabajos de investigación y/o monitoreos ambientales.

En cuanto a los parámetros fisicoquímicos, pudo observarse que la mayoría de ellos cumplen los requisitos de la Resolución 222/02, sin embargo, se obtuvieron valores que superan los criterios para aguas de Clase II en los parámetros: turbidez, DBO₅ y los nutrientes nitrógeno y fósforo total

Como recomendación para próximos estudios podría citarse algunas medidas como ampliar el muestreo y análisis a otros cuerpos de agua y afluentes del lago, considerar otras muestras ambientales, aplicar diferentes métodos de tratamiento de muestras o emplear otras metodologías analíticas con mayor sensibilidad preferentemente.

5 REFERENCIAS

- APHA-AWWA-WPCF. (2012). *Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. 22 Edth. España:: Díaz de Santos S. A.
- Companhia Ambiental do Estado de Sao Paulo: Organizadores: Carlos Jesús Brandao et al. ((2011)). *Guía Nacional de Coleta e Preservação de amostras: agua, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos – Sao Paulo: CETESB; Brasília; ANA*. Sao Paulo: CETESB.
- Dias Wolf, M. A. (2020). OCORRÊNCIA DE PARABENOS NAS ÁGUAS DO RIO ITAJAÍ-MIRIM (DIS). En M. A. Dias Wolf, *Tesis de Maestría Profesional en Clima y Ambiente* (pág. 70). Itajaí - Instituto Federal de Educación, Ciencia y Tecnología de Santa Catarina.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia, Vol.7 N°2*, 52-73.
- Henriquez Villa, D. (Enero de 2012). Presencia de Contaminantes Emergentes en aguas y su impacto en el Ecosistema. Estudio de caso: Productos Farmacéuticos en la Cuenca del Río Biobío, Región del Biobío, Chile. Santiago de Chile, Universidad de Chile - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Chile.
- Itaipú. (Agosto de 2016). *Hidroinformática.itaipú.gov.py*. Obtenido de [Hidroinformática.itaipú.gov.py: https://hidroinformatica.itaipu.gov.py/gestiondecuenca/py/ypacarai/](https://hidroinformatica.itaipu.gov.py/gestiondecuenca/py/ypacarai/)
- Lecomte, S., Habauzit, D., Charlier, T. D., & Pakdel, F. (2017). Emerging Estrogenic Pollutants in the Aquatic Environment and Breast Cancer. *Genes journal - MDPI*, 229.
- Rasheed, T., Bilala, M., Nabeel, F., Adeel, M., & Iqbal, H. M. (2019). Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Elsevier - Environment International*, 52-66.
- Robles-Molina, J. y.-R.-D.-A.-B.-R. (2012). *Protocolo de técnicas de muestreo y técnicas analíticas de contaminantes emergentes y prioritarios*. España: Publicación de Consolider Tragua - ISBN 978-84-695-4040-4; 978-84-695-4039-8.
- SANTE Commission, European. (2017). Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. En E. C. 2017, *SANTE/11813/2017* (págs. 1-46).



SEAM-MADES Resolución 222/02 Padrón de la calidad de aguas en el territorio nacional. (22 de 04 de 2002). www.mades.gov.py. Obtenido de www.mades.gov.py: http://www.mades.gov.py/wp-content/uploads/2019/05/Resolucion_222_02-Padr%C3%B3n-de-calidad-de-las-aguas.pdf

USEPA, 1996. (1996). <https://www.epa.gov/sites/production/>. Obtenido de <https://www.epa.gov/sites/production/>: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3510c-separatory-funnel-liquid-liquid-extraction>