



Legal issues pertaining waste water treatment and reuse - EU perspective on priority and emerging substances Damià Barceló

Damia Barcelo

IIQAB-CSIC, Department of Environmental Chemistry, Barcelona, Spain

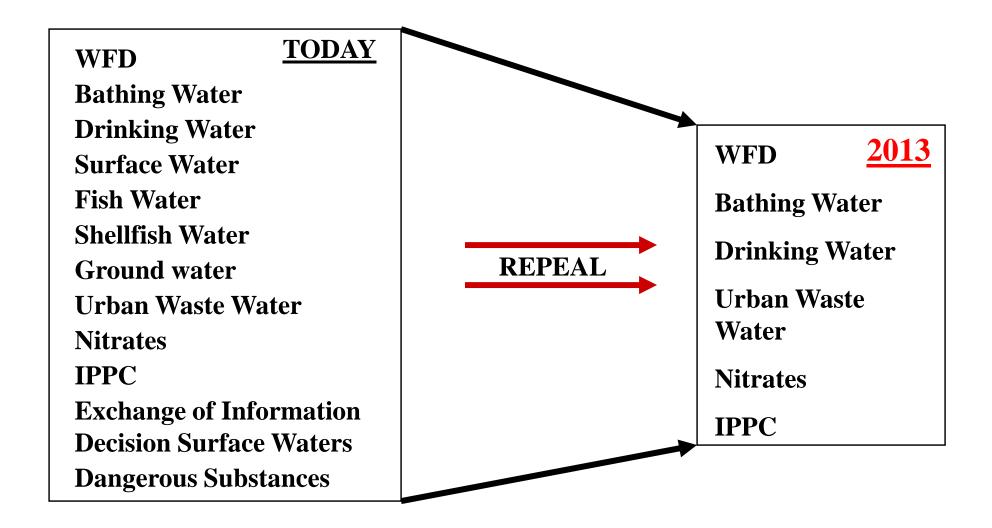
Water Framework Directive Taking Water Policy into the 21st Century Coordination of all measures

drinking Iandfills	urban	nitrates	IPPC &	biocides
water waste bathing water water		other industry discharges	pesticides	

Water Framework Directive

- Sustainable water use into the 21st century
- Implement the polluter pays principle
- A coherent structure for water policy

Evolvement of Water Legislation



Research and Water

EU Water Framework Directive GLOBAL VISIONS, LOCAL ACTIONS

- Expands the scope of Water Protection to all waters, surface waters and groundwater - INTEGRATED APPROACHES
- Achieving good status for all waters by a set deadline
- Water management based on River basin
- "Combined approach of Emission limit" values and Quality standards, including common ecological objectives
- Monitoring and data collection

Common ecological objectives

Good status of all waters within 15 years

Surface water

- Chemical
- Ecological
- Phase out hazardous substances

Groundwater

- Chemical
- Quantitative
- Trend reversal

What is Good Status?

Surface water bodies

- Defined by poorer of chemical and ecological status.
- Ecological Status includes the elements of:
 - morphology,
 - water quality,
 - biology,
 - hydrology.
- Status is measured relative to undisturbed reference conditions.
 - Defined by monitoring of pristine sites, modelling or expert judgement

Groundwater

- Objectives apply to "Groundwater Bodies" not groundwater per-se.
- Define by poorer of chemical & quantitative status but in essence:
 - Abstraction must not exceed long term recharge.
 - No significant damage to terrestrial ecosystems (wetlands) from abstraction or pollution.
 - Associated surface waters do not deteriorate and achieve good status.
 - No saline intrusion

Delivering "Good Status" The Programme of Measures

- Split into compulsory "Basic Measures" and additional "Further Measures".
- Basic Measures include:
 - Implementation of existing European legislation.
 - Protection and improvement of water bodies used for drinking water.
 - Controls on abstraction & impoundment of surface and groundwaters.
 - Controls on point sources of pollution including prior authorisation.
 - Measures to prevent or control diffuse pollution.
 - Controls on aquifer recharge for geothermal, engineering or water resource purposes.
 - Measures to eliminate discharges of priority substances and progressively reduce other pollutants.
 - Measures to reduce accidental pollution.

Staged implementation schedule

Obligations for Member States

Transposition into national legislation	Dec 2003
Analysis of impacts and pressures	Dec 2004
Economic analysis of water use	Dec 2004
Monitoring programmes operational	Dec 2006
Latest date for starting public participation	Dec 2006
River basin management plans	Dec 2009

Obligations for the Commission

Daughter Directive Groundwater (Proposal) Dec 20	02
List of Priority Substances 🗸 adop	oted
Daughter Directive emission controls - Proposal Dec 20	03
Daughter Directive quality standards - Proposal Dec 20	03
Inter-calibration of quality classification Dec 20	04

Recent legislation (after WFD)

Directive 2455/2001/EC

List of <u>priority substances</u> in the field of water policy (dynamic list of 33 substances, revision every 4 years)

Directive 2006/118/CE, prevention and control of groundwater

Proposal of **Directive (COM(2006) 397 final**) \rightarrow maximum admissible concentration and average annual concentration for priority substances

Water Framework Directive

List of priority substances in the field of water policy

Priority hazardous substances	Priority hazardous substances under review	Priority substances not proposed as priority hazardous substances
Brominated diphenyl ethers (penta) Cadmium Mercury C ₁₀ -C ₁₃ Chloroalkanes Hexachlorobenzene Hexachlorocyclohexane Tributhyltin Hexachlorobutadiene Nonylphenols PAH Pentachlorobenzene	AnthraceneAtrazineChlorpyrifosDi(2-ethtlhexyl)phthalate (DEHP)EndosulfanLeadNaphthaleneOctylphenolsPentachlorophenolTrichlorobenzenesTrifuralin	Alachlor Benzene Chlorfenvinphos Dichloromethane 1,2-Dichloroethane Diuron Isoproturon Nickel Simazine Trichloromethane
Subject to phase-our or under consideration of phase-out (or severe restriction) on the international level	Showspropertiessimilarto those identifed as "Priority Hazardous" (group 1) Subjectto a reviewfor identificationas possiblepriorityhazardoussubstancesby 31 December2003.	Do not fulfilthe criteriafor being "toxic, persistent and liable to bio accumulate" Classifiedas dangerous Subjectto emissioncontrolsand qualitystandards

COM(2006) 397 final

Normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
N°	Nombre de la sustancia	N° CAS	NCA-MA ²¹	NCA-MA ²¹	NCA-CMA ²²	NCA-CMA ²²
			Aguas superficiales continentales	Otras aguas superficiales	Aguas superficiales continentales	Otras aguas superficiales
(1)	Alacloro	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7
(2)	Antraceno	120-12-7	0,1	0,1	0,4	0,4
(3)	Atrazina	1912-24-9	0,6	0,6	2,0	2,0
(4)	Benceno	71-43-2	10	8	50	50
(5)	Pentabromodifeniléter ²³	32534-81-9	0,0005	0,0002	no aplicable	no aplicable
(6)	Cadmio y sus compuestos	7440-43-9	≤ 0,08 (Clase 1)	0,2	≤ 0,45 (Clase 1)	
			0,08 (Clase 2)		0,45 (Clase 2)	
	(en función de las clases de dureza del agua ²⁴)		0,09 (Clase 3)		0,6 (Clase 3)	
	aureza aei agua)		0,15 (Clase 4)		0,9 (Clase 4)	
			0,25 (Clase 5)		1,5 (Clase 5)	
(7)	Cloroalcanos C10-13	85535-84-8	0,4	0,4	1,4	1,4

MA: media anual; CMA: concentración máxima admisible, unidades: [µg/l] ([µg/kg] para columna 8).

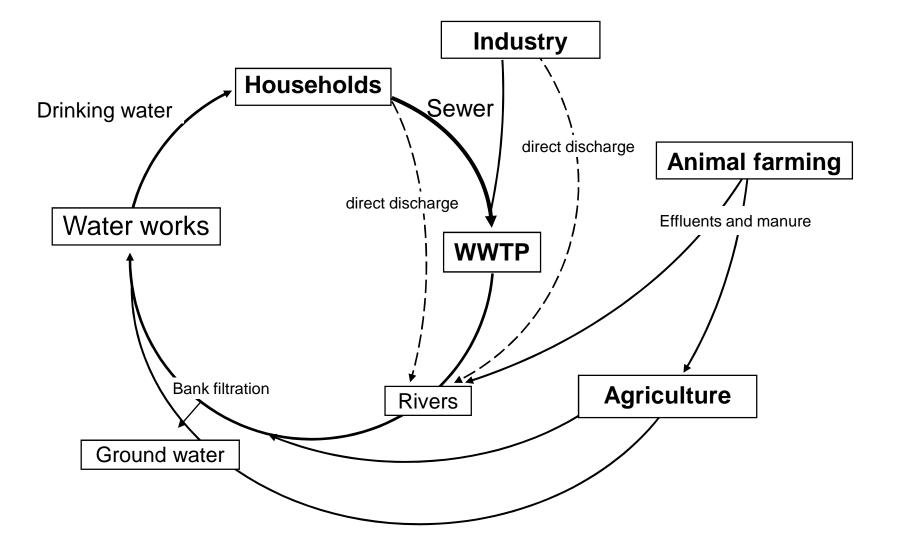
COM(2006) 397 final

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
N°	Nombre de la sustancia	N° CAS	NCA-MA ²¹	NCA-MA ⁿ	NCA-CMA ²²	NCA-CMA ²²
			Aguas superficiales continentales	Otras aguas superficiales	Aguas superficiales continentales	Otras aguas superficiales
(9)	Clorpirifós	2921-88-2	0,03	0,03	0,1	0,1
(10)	1,2-dicloroetano	107-06-2	10	10	no aplicable	no aplicable
(11)	Diclorometano	75-09-2	20	20	no aplicable	no aplicable
(12)	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)	117-81-7	1,3	1,3	no aplicable	no aplicable
(13)	Diurón	330-54-1	0,2	0,2	1,8	1,8
(14)	Endosulfăn	115-29-7	0,005	0,0005	0,01	0,004
(15)	Fluoranteno	206-44-0	0,1	0,1	1	1
(16)	Hexaclorobenceno	118-74-1	0,01	0,01	0,05	0,05
(17)	Hexaclorobutadieno	87-68-3	0,1	0,1	0,6	0,6
(18)	Hexaclorociclohexano	608-73-1	0,02	0,002	0,04	0,02
(19)	Isoproturón	34123-59-6	0,3	0,3	1,0	1,0
(20)	Plomo y sus compuestos	7439-92-1	7,2	7,2	no aplicable	no aplicable
(21)	Mercurio y sus compuestos	7439-97-6	0,05	0,05	0,07	0,07
(22)	Naftaleno	91-20-3	2,4	1,2	no aplicable	no aplicable
(23)	Níquel y sus compuestos	7440-02-0	20	20	no aplicable	no aplicable
(24)	Nonilfenol	25154-52-3	0,3	0,3	2,0	2,0
(25)	Octilfenol	1806-26-4	0,1	0,01	no aplicable	no aplicable

Normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias

MA: media anual; CMA: concentración máxima admisible, unidades: [µg/l] ([µg/kg] para columna 8).

Important issue: Wastewater treatment and reuse











EU Directives relevant to Waste Water

- Directive on pollution caused by Dangerous Substances discharged into the aquatic environment (2006/11/CE)
- Directives daughters: 86/280/EEC, 88/347/EEC and 90/415/EEC
 - Quality objectives are fixed, sampling points, frequency
 - Emission limits and Quality Objectives for certain substances like HCB, Chloroform, carbon tetrachloride, dichloroethane, trichloroethylenes,
 - Emission at 1-2 ppm, chloroform and Quality objectives at 10 ppb
 - Spain, RD 995/2000 fixed 1 ppb for atrazine, metolachlor, simazine and terbuthylazine and 20-30 ppb for chlorobenzene, dichlorobenzene
- Directive on Urban Waste Water Treatment (91/271/EEC) to reduce pollution by municipal waste (relevant to endocrines)

Directive 91/271/EEC (98/15/EEC) Urban Waste Water Treatment

- Till year 2000, urban centres >15.000 inhabitants and till year 2005 urban centres >2000 inhabitants should have treatment of wastewaters
- Construction of 40.000 treatment plants in EU (till year 2005)
- N & West Europe, 80-90 % of wastewater treated, S & East Europe, only 40-50 %
- More treatment plants ⇒ higher production of sludge (increase from 5.5 to 8.3 millions tons from 1992 to 2005)
- It is necessary to increase the capacity of collection systems and treatment 22% and 69%, respectively (from 1992 to 2005)
- 37 cities of more than 150.000 inhabitants do not have treatment of wastewaters (Brighton, Portsmouth, Brussels, Milan, Taranto, Coruña, Cadiz, Oporto, Costa Estoril)

Wate Water Treatment at the EU year 2000

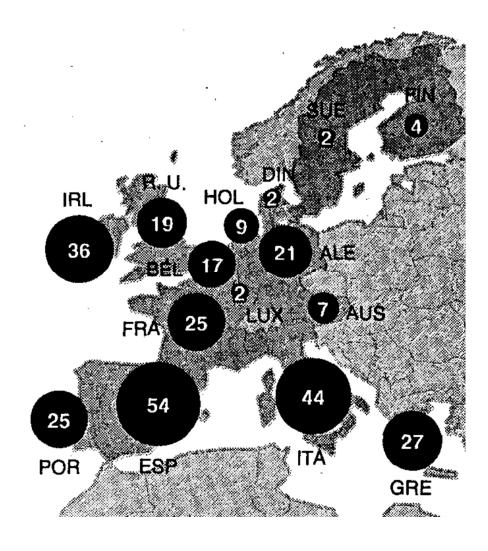
Zonas urbanas que vierten aguas residuales sin depurar



Zonas españolas con tratamiento insuficiente de aguas residuales Santander Vigo Palencia Pineda de Mar Barcelona Salamanca Castellón **Benidorm** Gandia Molina de Segura Mar Menor Sur Murcia Benalmádena Fuengirola Algeciras San Fernando de Henares Palma de Mallorca Alcalá de Henares

* Franca y Alemania no han facilitado datos

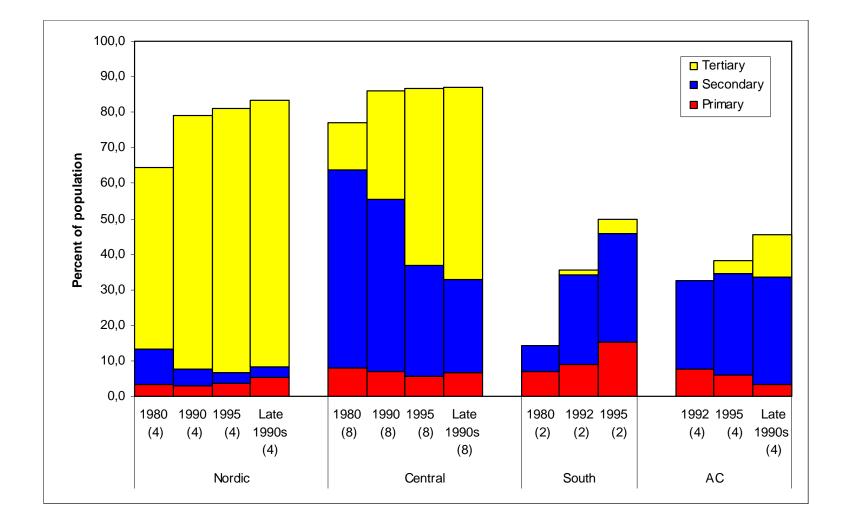
Infraccions a Directives de la UE



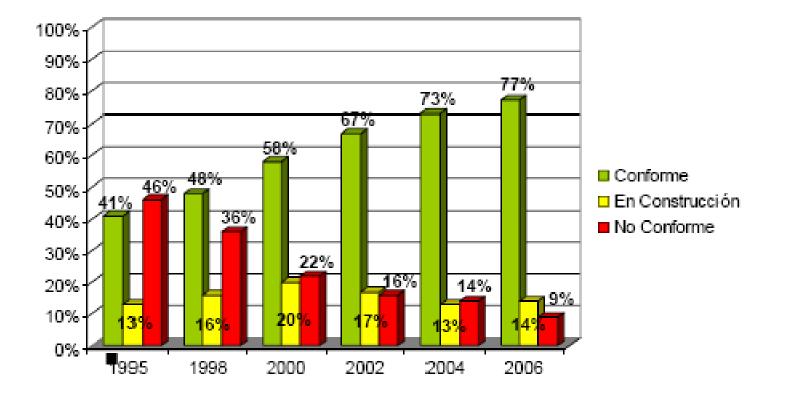
Total EU 15 – 294 nonfulfillments Year 2005

Pais	Aigua
Spain	9
Italy	4
Irland	8
Greece	8
France	7
Portugal	6
Germany	0
UK	7
Belgium	2
The Netherlands	3
Austria	0
Finland	1
Denmark	0
Luxembourg	1
Sweden	1
Total EU - 15	57

Treatment of wastewaters in Europe



Plan Nacional de Saneamiento y Depuracion (1995 – 2005)



Grau de conformitat amb la Directiva 91/271/CEE

The sludge problem

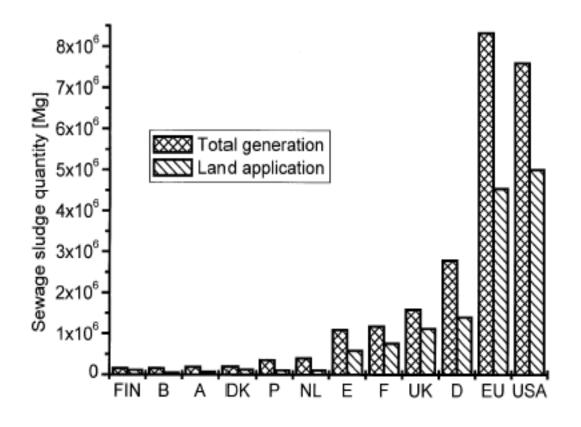
Policy in the European Union: Fact and Figures

- Production of sewage sludge in European Union: 8 million tons/year
- Increasing amounts of sludge due to obligation to subject sewage to biological treatment prior to discharge (Directive 91/271/EEC)
- Aim to enhance agricultural use of sewage sludge (favorable properties as soil conditioner and fertilizer)
- Agricultural application regulated in terms of sludge quality, loading rate and crop type (Directive 86/278/EEC)
- Draft Directive (2000) setting cut-off limits for sludge contaminants: NP/NPEO, phthalates, PAH, PCB and PCDD/F



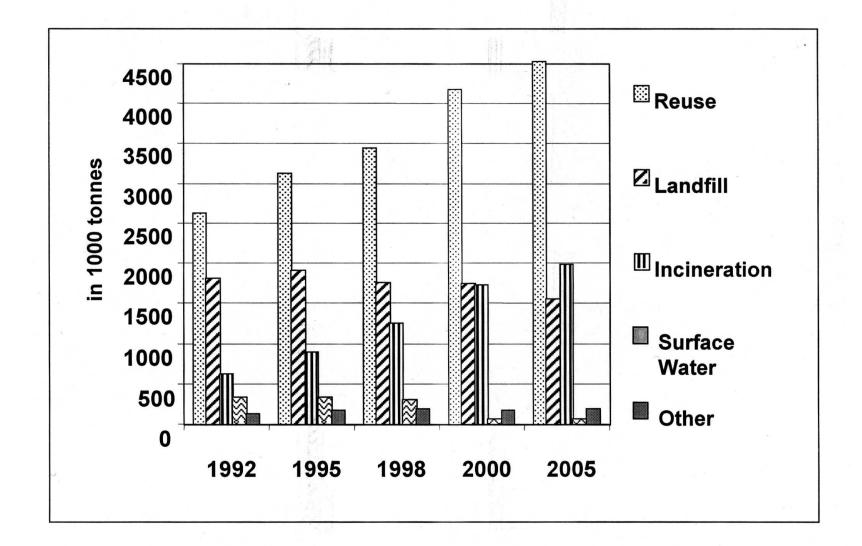
Sludge production and utilization

Expected sewage sludge production and utilization rates of EU member states compared to respective data of the USA in the year 2005

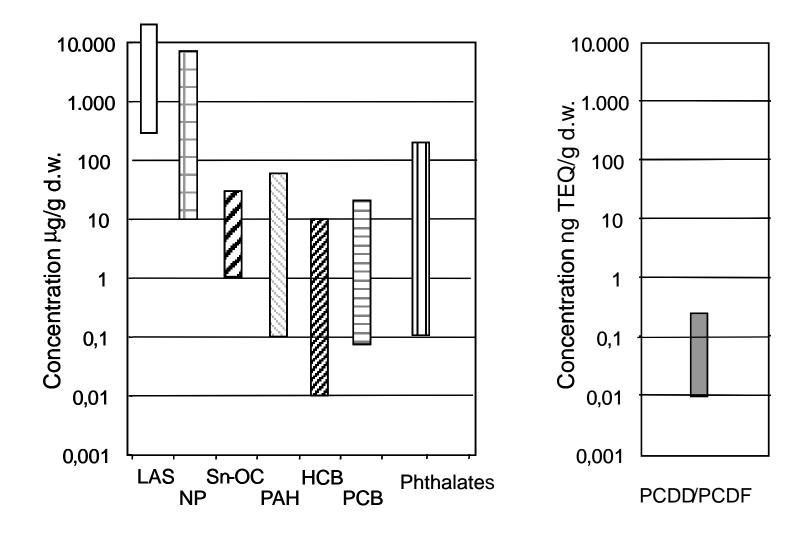


Source: Düring and Gäth, J. Plant Nutr. Soil. Sci (2002) 165, 544

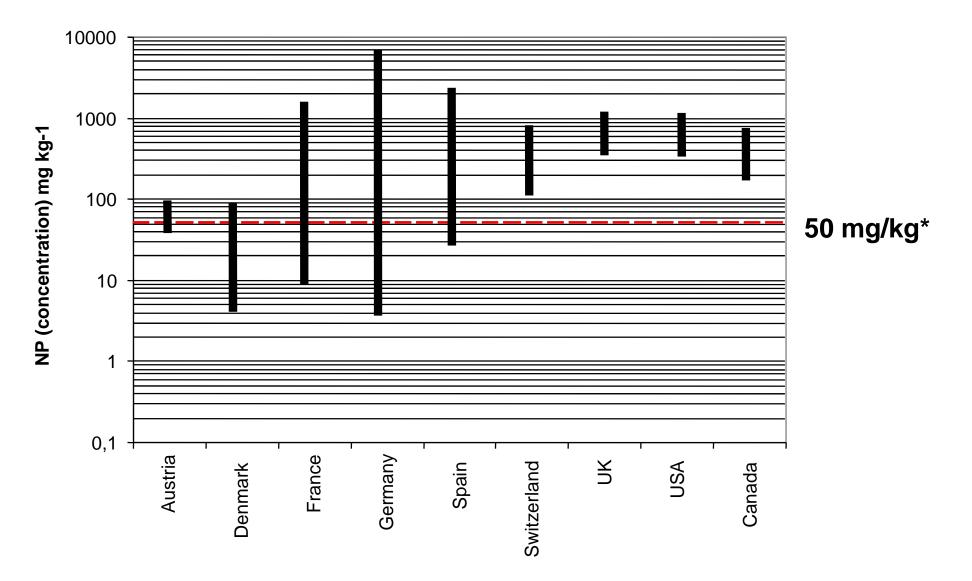
Sludge destination (sea disposal prohibited in 1998)



Levels of organic contaminants in sludge



Concentrations of NP in sewage sludge



* Anex IV of the Working Document on Sludge, 3rd Draft, ENV E3/LM, 27 April 2000

Water Framework Directive Precautionary Principle

Dynamic list – update every 4 years (2004)

Upcoming Priorities – <u>Emerging Contaminants</u> (Future Candidates for Monitoring)

'Substances that are not part of routine monitoring programmes but have been shown to occur in the environment and may be candidate for **future regulations**, depending on research on their (eco)toxicity, potential health effects, public perception and on monitoring data regarding their occurrence in the various environmental compartments'

Emerging contaminats: Facts

- The issue of emerging contaminants is closely tied to **analytical capabilities**.
- Increased sensitivity in mass spectrometry (more efficient ionisation techniques and better detectors) has allowed detection of virtually any new and potentially harmful contaminant at a very low level.
- Consequently, a number of **new or previously ignored and/or unrecognized** contaminants have bean brought under scrutiny.
- Widely expanded use of industrial chemicals in domestic and commercial applications multiple pathways to sanitary sewer
- Potential impacts to organisms at low concentrations lack of data
 - Endocrine disruption Persistence in the environment Bioaccumulation Synergistic effects Possible toxicity Potential generational effects
- STPs seen as a point source although sources are actually diffuse

Case studies of Emerging Contaminants

Estrogens, Pharmaceuticals and Illicit drugs in wastewaters (Spain)

Pharmaceutical and Illicit drugs pollution B. Halford at C & EN, February 25, 2008

- People and animals excrete pharmaceuticals and their metabolites, which then find their way into the environment through a variety of sources.
- "If you're a fish , is really bad",
- Fish population (fathead minnow) exposed to a estrogen concentration of 5 ppt - freshwater equivalent of a canary in a coal mine"

Only in US, flushing of medications of deceased people adds 19.7 tons active ingredient per year

Endocrine disrupting compounds

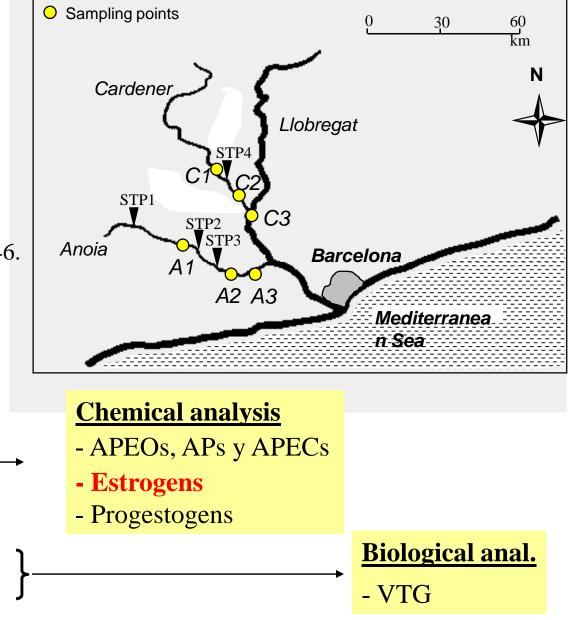
Monitoring campaigns:

-1999: monthly (April-June) Solé y col. (2000) *EST* 34, 5076.

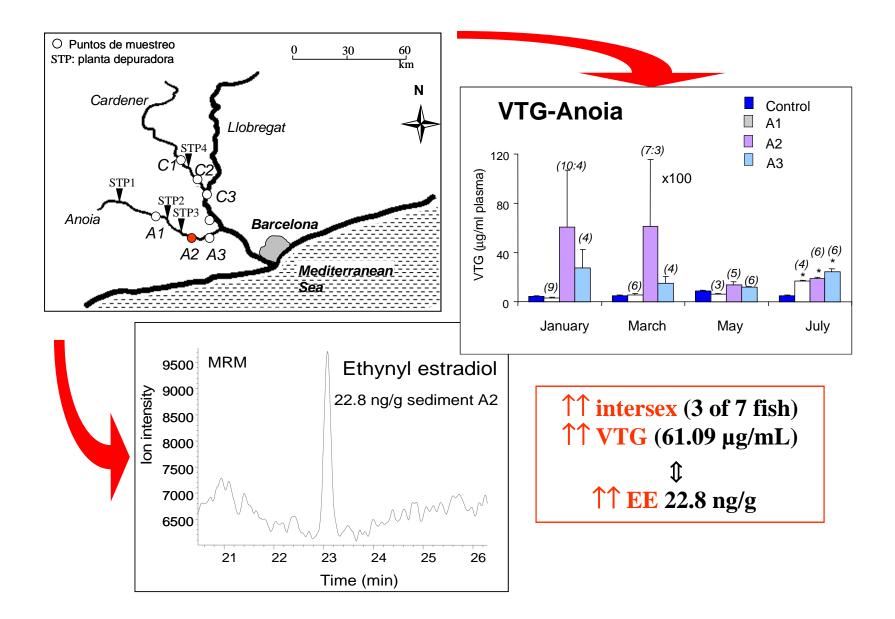
-2000: bi-monthly (Jan.-July) Petrovic y col. (2002) *ETC* 21, 2146.

Samples:

- Wastewater
- River water
- Sediment
- Sludge
- Fish (carp) (130 males, 116 females)



<u>Correlation</u> between EDC levels and plasma VTG



Endocrine disruptors at Llobregat





El tripartit obliga Maragall a tancar la crisi sense canviar cap conseller

Els departaments es coordinaran en 👘 El PSC, ERC i ICV es mostren quatre comissions de govern: social, econòmica, territorial i politica

satisfets i donen per culminada la remodelació de l'executiu

CiU considera que el President ha quedat «inhabilitat» per les formacions que li donen suport



Confirmats de manera indefinida. Els consellors que en els últims onze des s'han vist fora del govern van veure eom et president de la Generalitat els ratificava per sorpresa en el càrroc. En la fotografia apareixen alguns dels firs altir candidats a ser destinitiv, com Salvador Milà (Medi Arabient i Habitango), Joan Carretero (Governació i Administracions Públiques), Marta Cid (Educació) i Anna Simó (Benestar i Família), / ASDRED

El PP insta el Constitucional a aturar el debat de l'Estatut

 Rodriguez Zapatero es reuneix amb Artur Mas per preparar el debat d'admissió del projecte al Congrès dels Diputats

ERC elabora un contrainforme al dictamen dels juristes del PSOE qüestionant punts essencials de la reforma estatutària

· El PP va reaccionar ahir a la decisió de la junta de portaveus del Congrés de convocar per al 2 de novembre vinent la presa en consideració de l'Estatur amb l'amunei que presentarà un recurs d'empura al Tribunal Constitucional per vitar que es faci el debat. Per contra. Rodriguez Zapatero va continuar els contactos preparatius de la sessió a la cambra baina amb una reunió amb el lider de CiU. Artur Mus.

POLITICA 18 ± 20

PUNTOWERS 28



El periódico, 26-10-2005



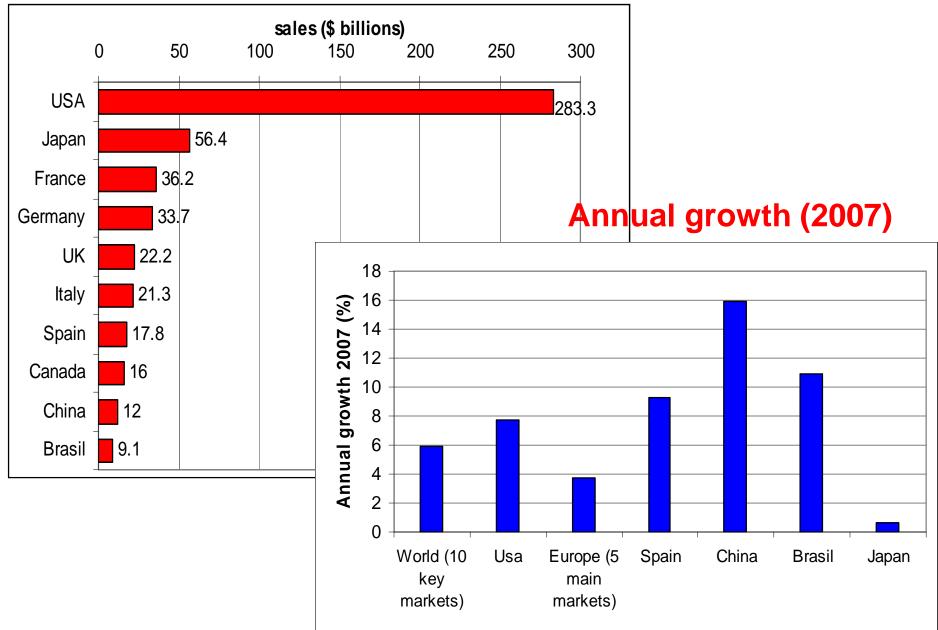
Presencia de residuos industriales: octilfenol (OP) y nonilfenol (NP) EN MICROGRAMOS POR LITRO DE AGUA, SE CONSIDERA QUE A PARTIR DE 10 MICROGRAMOS PUEDE TENER EFECTOS NOCIVOS SOBRE ORGANISMOS ACUÁTICOS



Retrix 6510

POTOSPARIA: REARD OUG # AD, PERIÓDICO

Top ten markets (2007)



Source: IMS Health

Characteristics of Pharmaceuticals

- Pharmaceuticals are often large, complex, ionic and hydrophilic compounds; these properties influence their environmental fate.
- These characteristics are not typical of most non-pharmaceutical chemicals evaluated for environmental fate and effects.
- Most pharmaceuticals enter the environment daily through patient use.
- Sources are geographically diffuse and may be influenced by regional use patterns.
- Pharmaceuticals in the environment may be parent, metabolites or conjugates.
- Pharmaceuticals vary in their potency; in general, highly potent compounds will be used at lower volumes resulting in lower environmental concentrations.
- Some more potent compounds may be of environmental concern at lower concentrations.
- Designed to be biologically active

Urinary excretion rates of unchanged active ingredient for selected pharmaceuticals.

Drug	Therapeutic class	Parent compound excreted (%)
Ibuprofen	Painkiller	10
Paracetamol	Painkiller	4
Amoxycillin	Antibacterial	60
Erythromycin	Antibacterial	25
Sulfamethoxazole	Antibacterial	15
Atenolol	β -Blocker	90
Metoprolol	β -Blocker	10
Carbamazepine	Antiepileptic	3
Felbamate	Antiepileptic	40–50
Cetirizine	Antihistamine	50
Bezafibrate	Lipid regulator	50

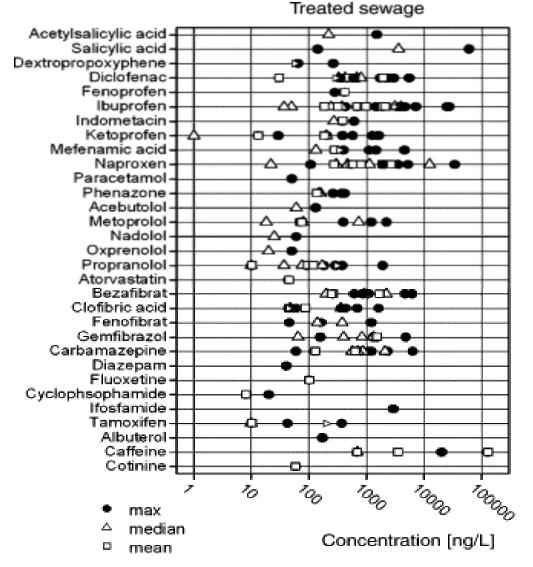
- Portions of most ingested drugs are excreted in varying unmetabolized amounts (and undissolved states, primarily because of protection by excipients) primarily via the urine and feces.
- Other portions sometimes yield metabolites that are still bioactive. Still other portions are excreted as conjugates.

Removal in Sewage Treatment Plants (STP)

Compound	Removal				
Carbamezapine (anti-epileptic drug) Atenolol, Metoprolol (β-blockers) Trimethoprim (antibiotic)	< 10 % (no removal)				
Diclofenac (anti-inflammatory)	10-39%				
Methoxazole	50%				
Gemfibrozil (lipid regulator)	43-71%				
Naproxen (anti-inflammatory)	42-92%				
Fluoroquinolones (antibiotics)	60%				
Ibuprofen (anti-inflammatory)	> 90% Note: hydroxy and carboxy metabolites found in effluents)				

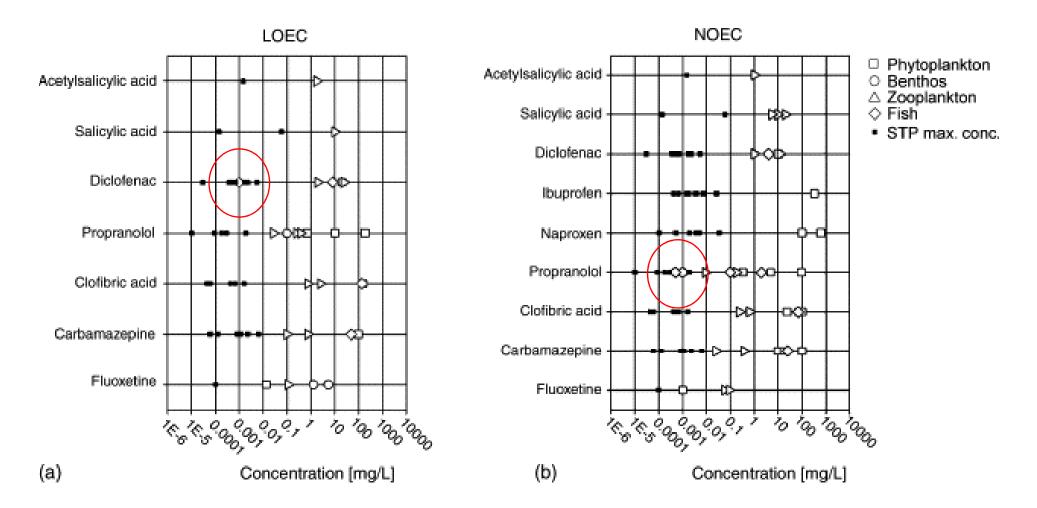
- In order to understand the process taking place in the WWTP and to increase the knowledge on biodegradation of contaminants in WWTP, biodegradation studies of pharmaceuticals under laboratory controlled conditions simulating WWTPs should be conducted.
- Free excreted drugs and derivatives can escape degradation in municipal sewage treatment facilities (removal efficiency is a function of the drug's structure and treatment technology employed); the conjugates can be hydrolyzed back to the free parent drug.
- Implementation of an improved technology MBR, AOP

Concentrations of pharmaceutical residues in treated wastewater (secondary effluents)



Selected pharmaceutical groups and their environmental risk indicators.

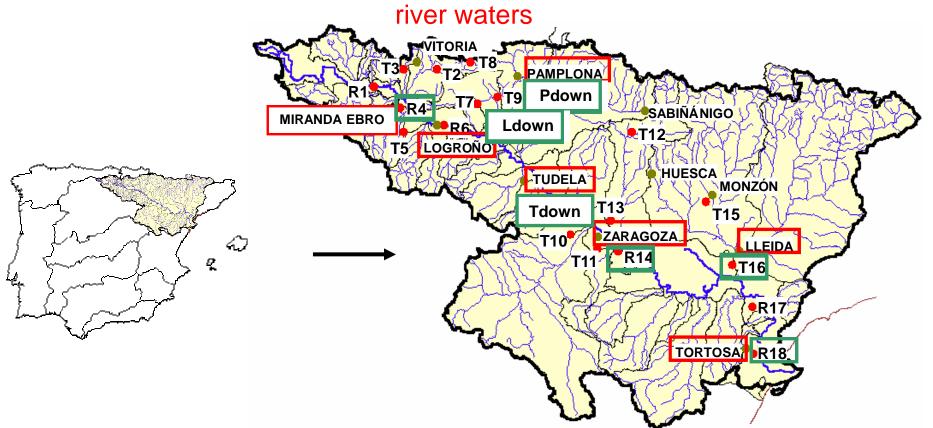
Drug	Examples	Risk indicator
Painkillers	NSAIDS (e.g., ibuprofen), other analgesics (e.g., acetaminophen)	Very high prescription and OTC volumes; detected in the environment
Antibiotics	Penicillins, sulfamethoxazole	High volumes; detected in the environment; concerns over toxicity and antibacterial resistance
β -Blockers	Propranolol, metoprolol	High volumes; detected in the environment
Antiepileptics	Carbamazepine, phenobarbital	High volumes; long-term prescriptions; persistent
Lipid regulators	Statins (e.g., atorvastatin), clofibrate	Long-term prescriptions; commonly detected
Antidepressants	Fluoxetins, risperidone	Subject of toxicity testing
Hormone treatments	Contraceptive pills, 17α - ethinyl estradiol, hormone replacement	Most extensively studied toxicologic properties; widely detected
Antihistamines	Loratadine, cetirizine	Commonly held nonprescription medicine



Comparison between maximal concentrations of pharmaceuticals in treated wastewater and their chronic toxicity in aquatic organisms. (a) Lowest observed effect concentrations (LOEC); (b) no observed effect concentrations (NOEC) for different aquatic organism, different endpoints and exposure times.

Example: pharmaceuticals in the Ebro river basin

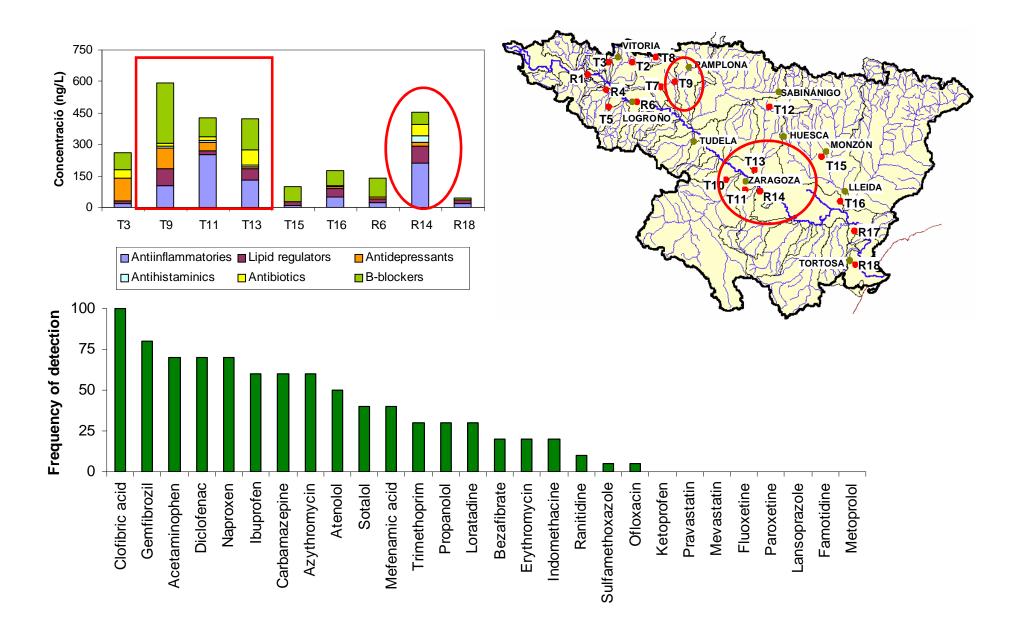
Contribution of WWTP to the presence of pharmaceuticals in receiving



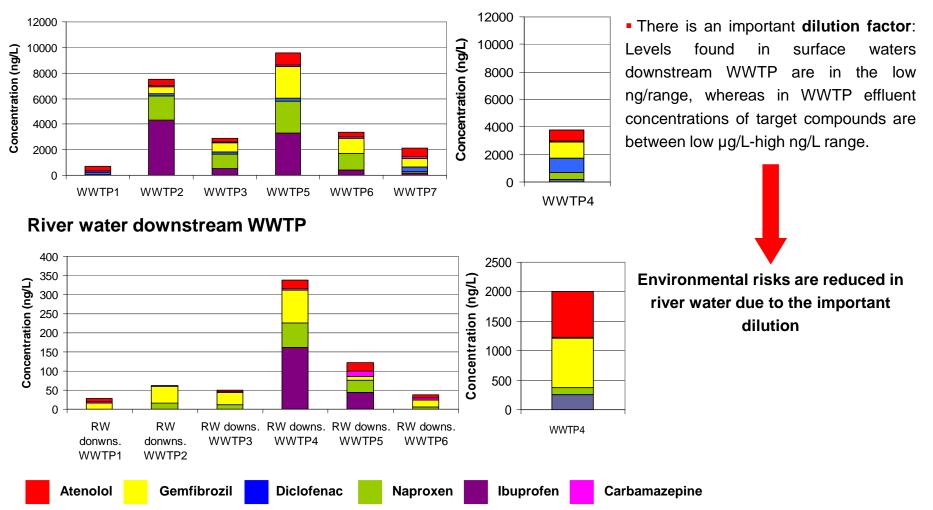


WWTP monitored: influent and effluent wastewaters River water downstream the WWTP

River Ebro and its tributaries



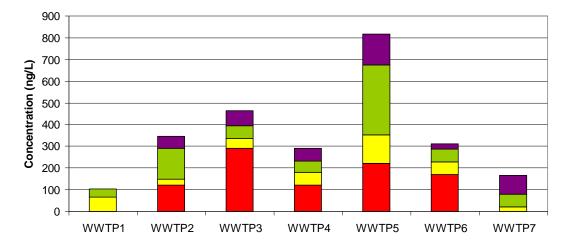
Contribution of WWTP effluents



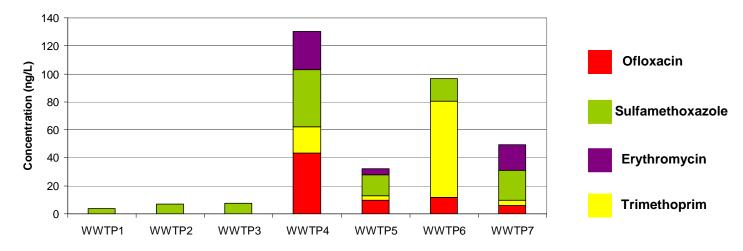
WWTP effluent

Contribution of WWTP effluents

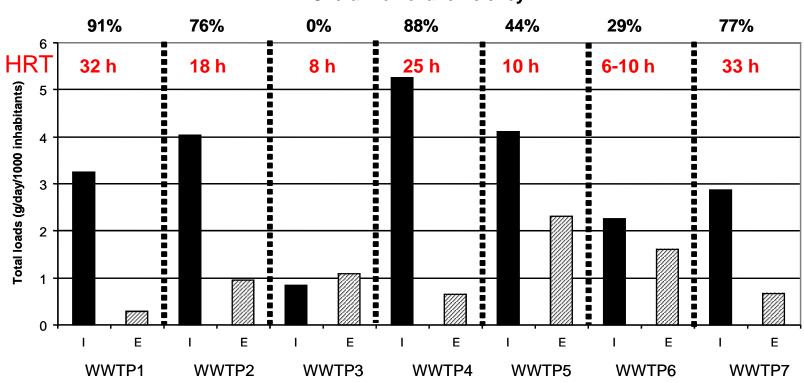
WWTP effluent



River water downstream WWTP



Total load and removal efficiency



Overall removal efficiency

Loads expressed as g/day/1000 inhabitants

Pharmaceuticals at Ebro river

El Global, 30/01-06/02 2006

FLIGHORAL 30 DE ENERO AL 6 DE FEBRERO DE 2006

POLÍTICA SANITARIA

MEDIO AMBIENTE Uno de cada cuatro europeos tira los fármacos por el lavabo en lugar de reciclarlos

CARLOS B. RODRÍGUEZ

En el río Ebro hay toda una far

macia vertida por los lavabos de viviendas particulares. Por sus aguas corren compuestos farma-céuticos de antiinflamatorios y analgésicos (ibuprofeno, ketopro feno, naproxeno, indometacina diclofenaco y ácido mefenámico) de reguladores lipídicos (ácido lofibrico, gemfibrozil y bezafibrate): antibióticos (azitromicina, criromicina, sulfametoxazol, trimetoprim, ofloxacino); reguladores del colesterol (meyastatina, p vastatina); beta-bloqueantes (a nolol, sotalol, metoprolol, pronolol); fármacos de uso psiquiá co (carbamazepina, fluoxeti paroxetina); antihistamini (famotidina, ranitidina, lora na) o agentes para tratar úlce (lansoprazol). Muchos de los v tidos se producen vía aguas p duales, pero otra parte m importante se debe a una gr carencia de educación sanita Se calcula que un 25 por ciento la población europea tira medicamentos por el lavabo. Así lo asegura a este periód Damià Barcelo, profesor de In tigación del CSIC del Instituto Investigaciones Químicas Ambientales, y coordinador España de Aquaterra, un proy-que nació a finales de 2004 co objetivo de evaluar la calida las aguas del Ebro y otros cua ríos europeos: el Brevilles Meuse, el Elba y el Danu Acaba de hacer públicos sus meros resultados, que demues que los vertidos de medicame son en la actualidad, no sólo gran problema medioambienta sino un auténtico quebradero de cabeza para los científicos. l a razón es sencilla. Durante las últimas tres décadas, el impacto de la contaminación se ha centrado asi exclusivamente en los contaminantes 'prioritarios' convenci nales y la normativa que ha obligado a las industrias a controlar su vertidos y tratarlos previamente ha avanzado mucho Ahora, las fuentes de contaminación qui más preocupan son las agrícolas y las urbanas, entre ellas el creciente uso a nivel mundial de los medicamentos clasificados como los principales emergentes contaminan-tes. España es el séptimo país del mundo en cuanto a consumo de fármacos y el progresivo envejecimiento de la población no ayudara a reducir los residuos Y la salud humana está antes que el medio ambiente. El cuerpo elimina las sustancias a través de la orina y llegan a las aguas residuales. Ahí reside uno de los problemas Las depuradoras, dice Barceló, no están preparadas para eliminar estos productos, con lo que llegan a los ríos y afectan al ecosistema

Un estudio del CSIC halla vertidos domésticos de medicamentos en el Ebro

detectado restos de fármacos en el Ebro. Muchos verti-Cuidar de la naturaleza nara cuidar la salud es el principio por el que nació Sigre, la iniciativa medioambien- dos se producen vía aguas residuales, pero otra parte se ntico. Esta causa se ha visto refordebe a una falta de educación sanitaria: un 25 por ciental del sector farm to de los europeos dice tirarlos por el laval zado con los resultados de un estudio del CSIC que ha

me Arrive a fai	Presen	dia de compu	estos farma	duticos en v	arias EDAR española	JS	1.1.1
Antili	fismatorio	is y reguladore:	lipidicos en	las aguas de e	entrada (Concentració	on en ng/L)	e
Compuestos	EDAR Lleida	EDAR Zeregoza	EDAR Tudela	EDAR Logroño	EDAR Miranda de Ebro	EDAR Tortose	Pam
Ketoprofeno	525	853	1065	459	482	nd	8
Naproxeno	1177	3330	2197	1139	2749	1740	14
Indomethacina	nd	nd	nd	nd	nd	nd	r
Dicloisnac	291	359	664	535	286	1109	04
Ibuprofeno	1409	12546	10359	4312	6474	6061	112
Acido mefenámico	nd	18	666	.16	nd	nd	1
Ácido clofibrico	nd	nd	nd .	nd	nd	78	1
Gemfibrozil	1021	1766 5 11	bn.	1233	740	1438	19
Bezefibrate	291	268	353	166	109 neitr	261	, 3
Ant	enliamator	fös y regulador	es lipidicos d	in las aguas de	salida (Concentrecio	in en ng/l/)	12.77
Ketoprofeno	214	798	328	307	nd	562	4
Naproxeno	663	2479	1157	1890	67	107	5
Indomethacin	nd	nd	- nd	nd	nd	nd	100
Dictofenac	nd	239	162	196	140	471	Ph 10
Ibuprofeno	396	3324	516	318	0	168	
Acido mefenámico	nd	14	5	6	5	nd	
Ácido etofibrico	nd	nd	nd	nd	nd	11	1.0
Gemfibrozil	1195	2489	718	530	. nd	680	1
Bezafibrate	192	203	243	97	nd	6	

gemfibrozil y el bezafibrate fueron Para estudiar la presencia y dis- Aguas Residuales) de las ciudades más próximas al río. En todas ellas detectados en el 86 por ciento de tribución de los compuestos far-macéuticos en el Ebro, el equipo aparecieron restos de los antiinflalas muestras: seguidos del ácido mefenámico (71 por ciento). El de Barceló analizó las aguas de matorios naproxeno e ibuprofeno. entrada y salida de las EDAR Otros principios activos, como el ketoprofeno, el diclofenaco, el ácido clofíbrico sólo se encontró en una muestra (Estaciones Depuradoras de

Inocuos para el hombre... no para el ecosistema

En 1996, la UE promulgó una Directiva para la degradan, pero en cambio se vierten de una forma prevención y el control integrado de la contarinia-cón, que ampliaba el número de los que deberían persistentes en el tiempo para causar efectos perni-ciosos sobre el ecosistema. Según Barceló, aunque trolados en los efluventes industriales. Esta 'lista negra' será más amplia dentro de unos años, la concentración de medicamentos es inocua para gra' serà mas ampia dentro de inos anos, in concentration de inclatamento en incluye los contaminantes momento no incluye los contaminantes las personas, es susceptible de provocar en los res. Cuando esto ocurra, el Ministerio de pero de momento no incluye los contaminantes Medio Ambiente estará obligado a hacer algo benáticos. Es el caso del diclofenaco. Pero de todos Ahora no lo está, "lo cual no quiere decir -- añade los fármacos hallados, los antibióticos y los estróge Damià Barceló-que moralmente no lo esté". nos son los que más preocupan. Los primer Los medicamentos están considerados entre los que a niveles muy bajos, está incluso en el agua potable de casa), porque pueden generar resisten ontaminantes emergentes más peligrosos, a pesar de que todavía no se conocen los efectos que un cóccias a microorganismos bacterianos. Los segundos tel como el hallado en el Ebro pueden tener para porque ya se han mostrado responsables de que organismos no diana así como para la salud huma-algunos peces macho muestren los dos órganos, lo que puede impedir su reproducción. Hay más na a largo plazo. Ésta parece asegurada, pero no se puede decir lo mismo de los seres acuáticos que ejemplos. Según otros estudios, la carbama stán expuestos de forma perenne a los compues- un antieplléptico, supone un riesgo para los crustátos. Hay tóxicos, como el DDT, que persisten largo tiempo en el ambiente. Los fármacos no. Ellos se

Ibuprofeno y naproxeno tienen, también, las concentraciones más elevadas, junto al regulador lipídico gemfibrozil. El resto de los compuestos se encuentra en nive-les que oscilan entre los 200 y los 600 nanogramos (milmillonésima de gramo). En este apartado, España no está peor que ningún otro país del proyecto. Los niveles encontrados y el porcentaje de eliminación de dichos compuestos coinciden con los detectados en varias EDAR europeas.

Tirar 'versus' reciclar

Muchos de los vertidos se producen vía aguas residuales, y son difíciles de depurar. Regular este es muy difícil. "Habría que recetar productos - dice Barceló- que fuesen más degradables al medio ambiente". Parece complicado, pero, según este experto, esto se ha mpezado a hacer en colaboración con los médicos en algún que otro país y sería parte de la 'educación ambiental' que ayudaría a solucionar el problema... parte, porque otra parcela muy importante de los vertidos se debe a una grave carencia de educación sanitaria que supera las barreras nacionales; ese curopeo de cada cuatro que arroja los fármacos al lavaho tiene la culpa. Cuidar de la naturaleza para cuidar también de la propia salud y la de las futuras generaciones es

el principio que inspiró el naci-miento de Sigre, la iniciativa medioambiental auspiciada por la industria y el sector farmacéutio Según su director general, Juan Carlos Mampaso, este principio se ha visto reforzado con los resultados del estudio del CSIC. "Un gesto tan simple come

arroiar los medicamentos por el lavabo, o tirarlos a la basura, puede tener como consecuenc directa la contaminación de nuestros ríos y acuíferos", dice Mamnaso. Si bien no todos los residuos suponen un riesgo para el medioambiente, continúa, "basta con que algunos de ellos puedan tener efectos adversos sobre nuestra salud v sobre las especies acuá-

ticas para que sea necesario evitar esta eliminación incontrolada". El objetivo de las campañas informativas que la industria farmacéutica pone en marcha a través de Sigre es precisamente concienciar a los ciudadanos de la importancia de deshacerse de una forma correcta de los medicamentos que ya no se utilizan, depositándolos en el contenedor blanco del Punto Sigre y propiciando, con ello, que reciban el adecuado tratamiento medioambiental. Si bien estas campañas de sensibilización social han ido incrementando el grado de concienciación ciudada na, todavía hay que seguir trabajando. El estudio del CSIC es una huena muestra.

El País, 17 Enero 2006

EL PAÍS, martes 17 de enero de 2006

unos niveles más altos de fárma-cos en el agua son las situadas en el río Huerva, el río Gállego a su paso por San Mateo de Gállego y la Presa de Pina, las tres en la provincia de Zaragoza, además de la ubicada en Puente de la Rei-na, en Nivarra. En todas cetados estados estados

ntraciones de medicamen-

tos en el agua del rio se acercan o

superan los 600 nanogramos por litro (ng/l). Las aguas de Villodas

SOCIEDAD / 31

Salud Uno de cada cuatro europeos reconoce que arroja medicamentos por el lavabo. Pero no son sustancias que se degraden fácilmente y las plantas depuradoras no están preparadas para hacerlo. El resultado es que los ríos europeos contienen cada vez mayor cantidad de fármacos. En las aguas del río Ebro se han detectado 20 distintos.

Medicamentos en el río

El agua del Ebro contiene restos de una veintena de fármacos vertidos por los lavabos



Antibióticos y analgésicos

Los restos de fármacos que se han encontrado con mayor frecuencia en los puntos de control situados a lo plica el científico catalán. Ade-más, a pesar de todas las campa-fias de información realizadas por las darinistraciones sanitarias la, gente sigue debanciendos de mu-chos medicamentos arrojándolos al retrete. El 25% de los europeos así lo hace, según encuestas reali-zadas al respecto. De hecho, las concentraciones halladas en el libro con nuev similares a las enanaigesicas: acetaminofeno, diclofenaco y naproxeno, detectadas en algo más del 60% de detectadas Ebro al beta-bloque atenolol y al acetaminofen ciones. El antiinflamatoric argo del río Ebro son ibuprofeno, el antiepiléptico carbamazepina y el antibiótico azithromicina se dos reguladores lipídicos: el ácido clofibrico y el gemfibrozil, que se detectan en el 100%. 80%, respectivamento de las estaciones de concentraciones halladas en el Ebro son muy similares a las enng/l. A continuación Ebro on muy similares a las en-contradas en otros foso, por ejem-plo, el Damubio e el Eba. Las depuradoras de aguas resi-duisles no están preparadas para tratar sete itipo de sustancias. En algunos casos, el porcernite de composto que se el maina nue de er inferior al 10% del volumen que continen el agua, Así succel, por ejemplo, con el anticipitorio methonpim. El resto va a parar al no. A continuación aparecen el antiinflamatorio ibuprofeno y el anticpilóptico carbamazepina, que alcanzan van en el 60% de los puntos de control, seguidos del beta-bloqueante atenolol (50%). Las mayores de las estaciones de muestreo. A continuación figuran tres sustancias antiinflamatorias y ta, con valores que superan por poco los 200 ng/l. El curso medio y bajo del Ebro está más limpio, con valores inferiores a 200 ng/l en Logroño, Alcolea de Cinca (Huesca), Torres de Segre (Llei-da), y Tortosa (Tarragona). bio, la presencia de antibióticos ono, at preserva de anumotoso occuore passo en la revista centi-como eritomicina, azitomicina fica Aquati Toxicology, es que trimetoprim es bastante homo-genea. Des investigadores intentan costinuera de la co D. Para seguir la pista de los medi-Para seguri a pista de los nical-camentos, el equipo de Barceló ha establecido 18 estaciones de mues-treo a lo largo del Ebro, desde Álava hasta Tortosa. De acuerdo con los datos recogidos hasta aho-ra, las estaciones que muestran unos niveles más altos de fárma-Las depuradoras

Los investigadores intentan averigara como afecta este cóctel de medicamentos a los seres vivos. Pero es un campo nuy nuevo del que se sabe poco. Recientemente, un grupo de investigadores de la Universidad de Constanza (Ale-mania) ha comprobado que el di-clofenaco —un antiinfamatorio que se detecta en más del 60% de las effectanes del Ebroa, modures co similares a las que se encuen-tran habitualmente en el entorno fluvial, y son concentraciones apa-rentemente muy bajas. En cambio, tendriamos que be-ber un millón de tírtos de agua de rio para llegar a tomar la cantidad de ibuprofeno que contiene una sola pastilla de este medicamento. El agua de salida de la depurado-na es la que presenta las concentrade residuos no están preparadas para tratar El agua de salida de la depurador ra es la que presenta las concentra-ciones más altas. Por ejemplo, la depuradora de Zaragoza vierte al rio agua con más de 3.000 ng/l de libuprofeno (en la entrada hay 12.000 ng/l) y entre 350-400 ng/l de carobanezarian. La de Pamplo-na vierte más de 1.000 ng/l de licoftenaco y la de Logreño 1.900 ng/l de naproxeno, entre otros mu-chos compuestos. restos farmacológicos que se detecta en insi dei con-las estaciones del Ebro-produce daños diversos en el higado y los riñones de las truchas. Sólo hicie-ron falta 21 días de exposición al diclofenaco para causar necrosis tubular en el riñón, telangiectasia y diversas alteraciones renales y lo tructas en las avainades. El tipo de medicamentos detec El tipo de medicamentos dece-tados varía de unas estaciones a otras. Las mayores concentracio-nes de medicamentos psiquiátri-cos, por ejemplo, se dan en Villo-das (Alava) y Puente la Reina (Na-varra), seguidos por Huerva y Pre-sa de Pina (Zaragoza). En camy diversas alteraciones renales y hepáticas en los animales. Una de las principales conclu-siones del estudio, publicado en

ncentracione

omponente tracetamol),

orresponden en el río

puestos que nzan niveles de 250

Los peces que viven cerca del chorro de salida del agua depura-da reciben un auténtico baño de firmacos. Cabe esparar que la ac-tuación de moleculars tan diferen-tes como antiepilépticos, antihis-matorios, actuando a la vez y de forma continua sobre devisor devi-ros. Barceló cree que esto tendra-comercuencias a largo nízo: "Los onsecuencias a largo plazo: "Los eces, los anfibios, las plantas, etcétera, están expuestos cada día de forma continua. A la larga, la biodiversidad puede verse alte

rada". Los antibióticos son los compuestos que más preocupan en re-lación-con la salud humana. Su presencia se detecta incluso en el

España, en el puesto 29° por población, es el séptimo por consumo de fármacos

agua potable que todos consumiagua potanse que todos consumi-mos en casa, aunque a niveles muy bajos. Pero si se ingiere cons-tantemente agua con antibiótico, "se puede inducir una resistencia de los microrganismos, de mane-ra que el medicamento no hará efecto cuando realmente se necesi-te", afirma el investigador barce-lonés.

onés. Otro problema son los estróge os, unos disruptores endocrino ue tienen efectos a concentracio muy bajas, de apenas 1 ng/l En el río Llobregat se han detecta do 10 veces más del compuesto estriol: 10 ng/l.

concentraciones de 110-150 ng/l de agua. El estudio de resto farmacológicos forma parte del proyecto europeo Aquaterra, o

también estudia la

situación en otros

iel proyecto o Aquaterra,

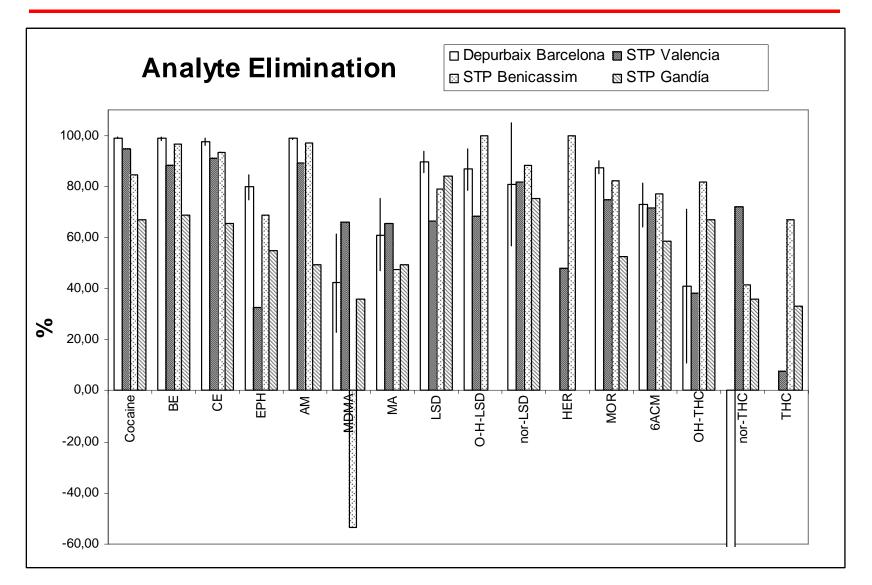
cursos fluviales, como el Danubio, el Elba y el

bre pasado en la revista cientí-

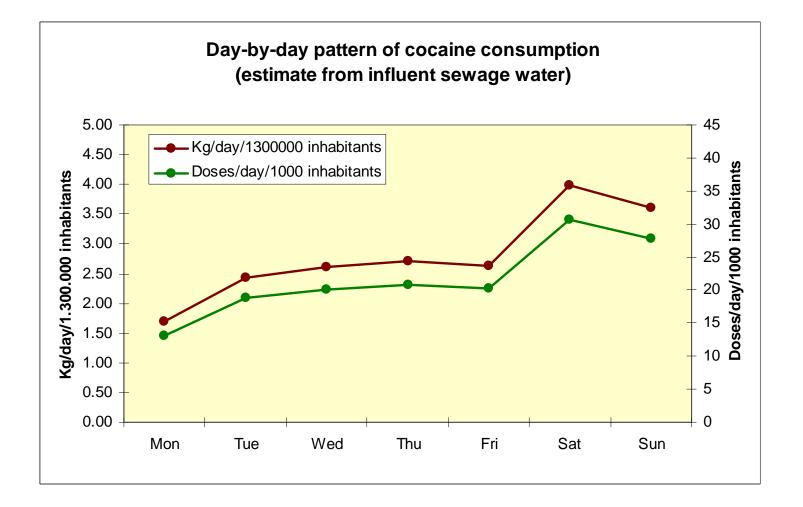
cito to real extraplation of the set of t el Danubio, el Elba y el Meuse. La concentración de fármacos detectada en el Ebro hasta ahora no es excepcional sino que corresponde al nivel medio europeo, explica Barceló. Barceló "Tenemos depuradoras en las que el agua sólo está en tratamiento durante unas seis u ocho horas antes de ser vertida. Si ocho horas antes de ser vertua. S este tiempo de permanencia au menta, se elimina un mayor por centaje de fármaco". Otra solu centaje de la mator. José a solo-ción son los tratamientos de mem-brana. En Rubf (Barcelona) existe una planta depuradora experi-mental donde se investiga la me-jor manera de combatir el pro-

La prevención es otro factor La prevencion de Alemania se in-importante. "En Alemania se in-forma a los médicos del grado de persistencia ambiental de los me-dicamentos para que puedan ele-cie los de menor impacto" explica gir los de menor impacto" explica Barceló. "Estamos jugando con unas moléculas muy complicaunas moléculas muy complica-das. Están diseñadas para ser muy activas y para que no sean degradadas fácilmente. Y es un degradadas incliniente. F es un asunto que va a peor ya que la población envejece y el consumo de medicamentos está aumentan-do". Especialmente en España, que actualmente es el séptimo país del mundo en consumo de fármacos a pesar de que ocupa el fármacos, a pesar de que ocupa e nuesto 29º por población.

STPs removal



cocainics (95%) > opiates (78%) > LSD (72%) > AM-like (67%) > cannabinoids (32%)





Des del 1976

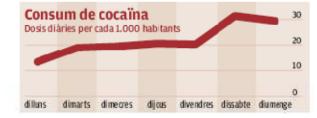
'Sortim' Ja és el temps per a la ruta del xató **suplement**



Cultura Najat El Hachmi guanya el Llull de novel·la **P34**

Barcelona esnifa cada dia 70.000 dosis de cocaïna

INFORME • Les aigües residuals porten les restes de droga a la depuradora del Baix Llobregat



AUGMENT • Els caps de setmana l'arribada dels residus es dobla respecte als altres dies = p23

Divendres ANY XXXIII 1 de febrer del 2008 N.10914 1€

Tots seran vots en blanc

Salvador Cardús:

Diàleg, P20

Advanced treatment options

Membrane technology

Membrane bioreactors (MBR) nanofiltration/ultrafiltration reverse osmosis

- Advanced oxidation or reduction technologies (mainly catalytic or photocatalytic)
- Advanced bioactive technologies (aerobic or anaerobic)
- New solutions such as electrolysis/electro-dialysis, electromagnetic treatment, pulsed UV or arc discharge, ultra-sound, cold plasma, and new type of permeable reactive barriers.

Why MBR?

Technical aspects

- (i) adsorption, improved physical sludge characteristics, with higher biomass concentration and more effective surface;
- ii) biodegradation, cultivation of metabolic speciation, with high sludge age, low mass organic load favouring biological synthesis of broader substrate spectrum
- iii) direct and complete separation through membrane with entire removal of all contaminants bound to colloids and particulate matter.

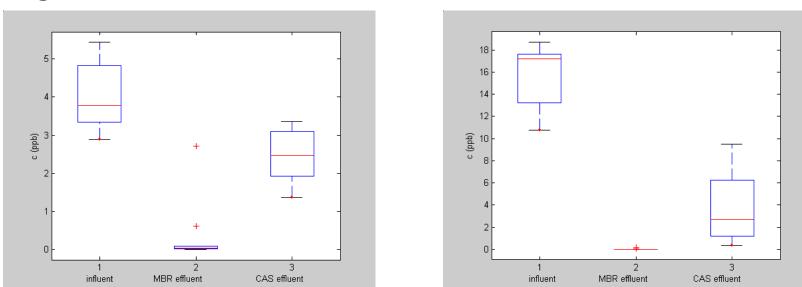
Financial aspect

 the cost of MBR drop from 2001 to 2004 and is estimated to be from 0.8 \$ m⁻³ to 0.5 \$ m⁻³

MBR vs. CAS treatment

For most of the investigated compounds MBR treatment had better performance (removal rates>80%) and steadier effluent concentrations than the conventional system (e.g. diclofenac, ketoprofen, gemfibrozil, bezafibrate, ranitidine, pravastatin, ofloxacin).

gemfibrozil



diclofenac

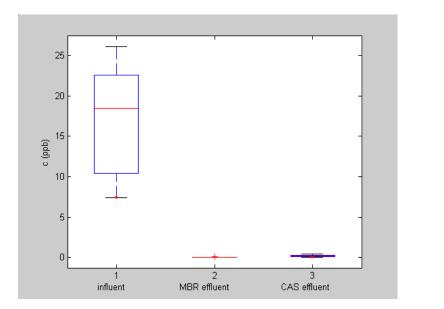
J. Radjenovic et al. Anal. Bioanal. Chem. 387 (4), pp 1365-1377

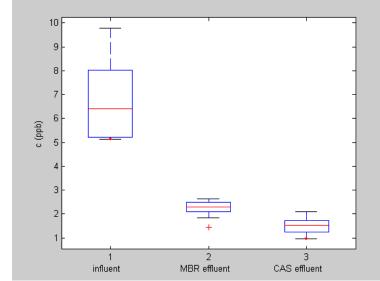
MBR vs. CAS treatment

In some cases the removal efficiencies were very similar and high for bothtreatments (e.g. ibuprofen, naproxen, acetaminophen, hydrochlorothiazide, paroxetine).

acetaminophen

hydrochlorothiazide



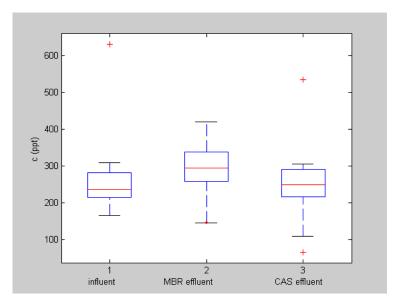


J. Radjenovic et al. Anal. Bioanal. Chem. 387 (4), pp 1365-1377

MBR vs. CAS treatment

The antiepileptic drug carbamazepine turned out to be the most persistent pharmaceutical as it passed both through MBR and CAS system untransformed.

carbamazepine



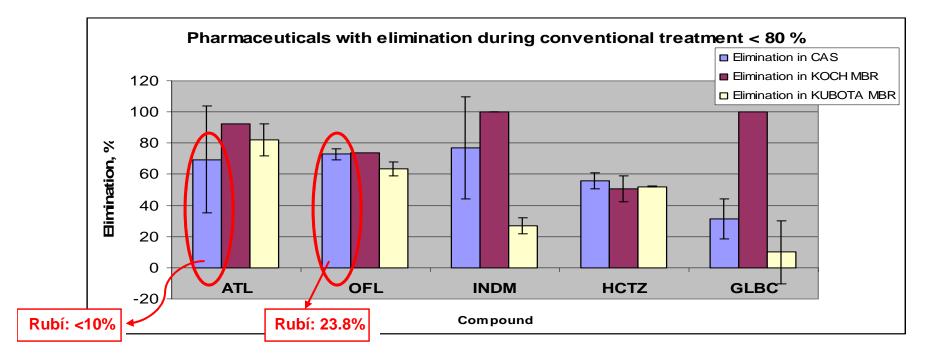
J. Radjenovic et al. Anal. Bioanal. Chem. 387 (4), pp 1365-1377

Wastewater treatment plant (WWTP) Terrassa

- <u>Influent type:</u> industrial (mostly pharmaceutical and textile industry)/ municipal wastewater
- Equivalent inhabitants: 277 000
- Average daily flow: 2 000 m³/h
- Maximum daily flow: 2 500 m³/h
- Hydraulic retention time: 11.5 h
- Solids retention time: 12 days
- Treatment:
 - **1. Preliminary treatment**
 - 2. Primary treatment
 - **3. Secondary treatment** (pre-denitrification and nitrification).



Elimination of target compounds in CAS and two pilot-plant MBRs in WWTP Terrassa



ATL: Atenolol, Influent conc. range=1.2-1.6 μ g/ L. OFL: Ofloxacin, Influent conc. range= 2.1-3.0 μ g/ L. INDM: Indomethacin, Influent conc. range= 42-98 ng/ L. HCTZ: Hydrochlorothiazide, Influent conc. range= 2.9-5.0 μ g/ L. GLBC: Glibenclamide, Influent conc. range= 130-295 ng/ L.

Research needs

Occurance and behaviour

- There is a need to increase the knowledge about the fate of pharmaceuticals during sewage treatment for implementation of **better removal techniques**.
- Future work on WWTP treatment optimization will show to what extend pharmaceuticals can be removed from wastewater and to what extent the implementation of an improved technology is feasible, taking into account other macro- and micro-pollutants as well as the broad variety of complex wastewater matrices.
- Current monitoring programms focus on therapeutic form of the drug (What about **Conjugates**, Metabolites, Transformation products?
- Lack of studies concerning the formation of **transformation products** in the environment following natural degradation or water treatment.
- Biotic vs abiotic transformation?
- An important question that should be addressed is whether pharmaceutical residues are **bioavailable** and, if so, what the environmental impact will be.

Research needs

Effects/Chronic toxicity

- There is a general **lack of chronic toxicity data** on pharmaceuticals, in particular in fish.
- Need to find a biomarker for specific pharmaceutical classes (like vitelogenin for EDCs)
- Many pharmaceuticals need more investigation about potential long-term ecotoxicological effects, particularly with respect to potential disturbances in hormonal homeostasis (endocrine disruption), immunological status, or gene activation and silencing during long-term exposure.
- For better understanding of possible effects, a mechanism-based approach focused on target molecules, tissues and organs should yield more meaningful results and insights than traditional acute toxicity testing.
- Moreover, the potential of **combined effects** of pharmaceutical mixtures should be addressed. In the ecological context, subtle changes and disturbances may have negative consequences for the organism's fitness.

Minimizing Pharmaceuticals' Environmental Disposition

Drug Disposal/Recycling/Pollution Prevention

- Responsible disposal and product stewardship "smart disposal" USEPA, SIGRE (Spain)
- Mix with kitty litter, coffee grounds sawdust put them in cans or plastic bags before tossing it in the trash or incinerate them.
- Source separation for domestic wastes. Advancement in, and implementation of, new technologies for dealing with waste at the source (e.g., urine separation)
- Sewage recycling. Upgrading sewage to potable water. By use of advanced water treatment technology such as reverse osmosis, nearly complete removal of all PPCPs can be achieved. However, all the solutes removed by reverse osmosis are concentrated in the rejected "brine"--a waste stream that must be disposed itself.
- Improvements to sewage infrastructure. Straight-piping of sewage to surface waters should continue to be identified and eliminated on an ongoing basis
- Recycling (reclamation). "Drug mining," such as hospital reclamation of highly toxic drugs from excreta and other wastes, could be pursued and expanded
- Responsible reuse, recycling, and donation.
- Public outreach/education--heightening public awareness.

Reducing pharmaceutical loads to STPs

- Separate treatment of "hot spots": hospital wastewaters (drugs)
- Recommended actions are: Labelling (Sweden), urine separation, more environmental education : still 25-33% of drug disposal as household waste or directly to toilet. Only in US, flushing of medications of deceased people adds 19.7 tons active ingredient per year
- But still 1 dollar spent on drugs can save 6 dollars in hospital costs





KEY ISSUE= Treating Sewage for Drinking Water

- Perhaps you have seen: "This property is irrigated with reclaimed water.
 Do not drink"
- Requires Advanced Environmental Technologies (like the one in Advanced Water Purification Facility, California)

Micro-filtration

Reverse Osmosis Membranes

Hydrogen peroxide and UV light,

Aquifer recharge by Injection to wells (travels up to six month to drinking water well)

- "As waters supplies tighten, perhaps more communities will be asked to put their faith in chemistry and accept recycled water into drinking water supply"
- 2009. Additional water resources in Catalonia 180 hm³ desalinization plants (60+ 60+ 20), 40 hm³ aquifer recharge and water reuse

Acknowledgements

This work has been supported by:



EU project **EMCO** (INCO CT 2004-509188) (Reduction of environmental risks, posed by <u>Em</u>erging <u>Co</u>ntaminants, through advanced treatment of municipal and industrial wastes)



EU project AquaTerra (GOCE-CT-505428) Integrated modelling of the river-sediment-soil-groundwater system; Advanced tools for the management of catchment areas and river basins in the context of global change



Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnologia Project CTM2004-06255-CO3-01