

UNIUNEA EUROPEANĂ



OFICIUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI  
PROTEJIEI SOCIALE ȘI  
RESPONSABILITĂȚII  
AMBOSĂRII

fe

Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Institute Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE

OFIȚIARI



Asociație Petrolă și  
Furnizorilor și Utilizatorilor  
de echipamente Industriale  
pentru Protecție Mediului  
UNIMED

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în  
**OAMENI**



SOMEDIU

POSDRU/79/1.4/S/53587

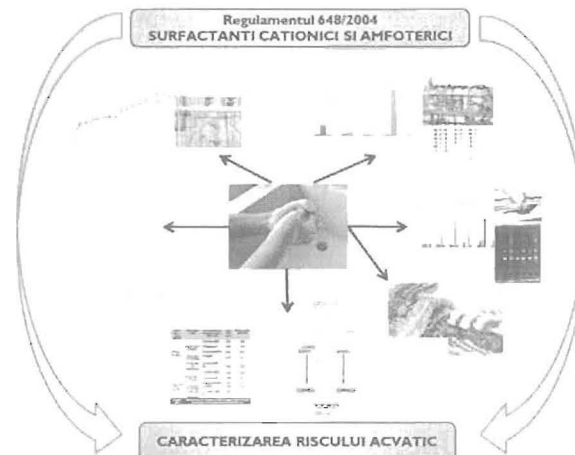
Dezvoltarea capacității Comitetului  
Sectorial pentru Formare  
Profesională în Domeniul Protecției  
Mediului în sprijinul îmbunătățirii  
calității formării profesionale  
continue din România

**Newsletter** Nr. 34 APRILIE 2013

**SUMAR:**

- Evaluarea performanță a efectelor surfactanților emergenți. Autori: Gheorghe Ștefania, Paun Iuliana, Lucaci Irina / pag. 1
- Sistemul de Calificări și Certificări de Competențe pentru o Dezvoltare Durabilă. Autori: Elena Laslu, Gheorghe Bucătaru / pag. 4
- Participare CSFPM la seminarul cu tema „Opțiuni simplificate privind costurile” organizat de Autoritatea de Management pentru Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane (AMPOSDRU) / pag. 5
- Participare CSFPM la Ateliere de Lucru pe tema “Informare, formare profesională și servicii de consiliere, pentru Autoritățile Competente, avându-se în vedere necesitățile acestora”, Sinaia, 26-27 aprilie 2013 / pag. 6
- PROPARK – FUNDAȚIA PENTRU ARII PROTEJATE prezentare Ghid privind Aplicarea Categoriilor de Management al Ariilor Protejate / pag. 7
- Întâlnirea dintre Consorțiul proiectului Build-Up Skills România - ROBUST și membrii Comitetelor Sectoriale Energie Electrică, Termică, Petrol și Gaze, Construcții și cel pentru Formare Profesională în domeniul Protecției Mediului. Pregătire pentru participarea la Seminarul Național din 19 aprilie / pag. 10
- Participare CSFPM la conferința „Tehnologii inovative în domeniul protecției mediului înconjurător” în cadrul expoziției internaționale de tehnologii și echipamente de protecție a mediului, reciclare, materii prime secundare și energii alternative – ROMENVIROTEC 2013, editia 20 / pag. 12
- Schimbările climatice și biodiversitatea / pag. 13
- COMUNICAT DE PRESĂ. Ministrul Rovana Plumb a deschis a 20-a ediție a Târgului de Mediu Romenvirotec / pag. 15
- INFORMAȚII LEGISLATIVE. Metodologia de atribuire a administrării și a custodiei ariilor naturale protejate / pag. 17

demografice și sociale și nu în ultimul rând datorită situațiilor socio-economice și politice.



Astăzi, formulele detergenților și aplicațiile lor sunt orientate spre performanță la un preț avantajos având în vedere constrângerile economice, progresele tehnologiei și restricțiilor de mediu. În viitor, provocarea în sistemul industrial al detergenților este nu numai formularea de agenți de curățare concentrați cu performanțe deosebite, dar și dezvoltarea / aplicarea unor tehnologii prietenoase mediului care să furnizeze beneficii consumatorului pe termen scurt și lung.



## Evaluarea performanță a efectelor surfactanților emergenți

Autori: Gheorghe Ștefania, Paun Iuliana, Lucaci Irina

### *Incidența surfactanților în apele de suprafață*

În ultimii ani, industria detergenților s-a schimbat continuu datorită preferințelor consumatorilor, cerințelor de sustenabilitate, disponibilitate, costurilor de energie și materii prime, tendințelor



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI  
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE ȘI  
PENSIONELOR, VÂRSTNICIE  
ȘI INVALIDITĂȚII

fe

Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instituția Națională  
de Cercetare Științifică  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
ȘI CERCETĂRII  
NAȚIONALE

DI. P. 2007/1



Instituția Națională de  
Cercetare Științifică  
pentru Protecția Mediului  
și Muncii

Consumurile de detergenți din Europa sunt monitorizate și raportate anual de CESIO (European Committee of Surfactants and their Organic Intermediates). Conform rapoartelor, jumătate din consumul de detergenți s-a utilizat în aplicații casnice iar cealaltă jumătate în industria cosmetică, prelucrarea metalelor, fabricarea hârtiei și în industria pielăriei. În general cele mai mari consumuri s-au înregistrat pentru surfactanții anionici și neionici, împreună acoperind jumătate din volumul de surfactanți produși (Ute, 2009). În anul 2008, s-a estimat că în Europa de Est s-au folosit anual >4,2 milioane de tone de detergenți și 1,2 milioane de tone de balsamuri, în creștere față de anul 2006 (Tomislav, 2010). În România, la nivelul anului 2007, s-a estimat un consum anual per persoana de 0,39 g de detergent de rufe, un consum mic comparativ cu Bulgaria, Ungaria, Polonia, Slovenia, Lituania și Slovacia.

Procesul de igienizare generală și individuală impune un consum destul de mare de produse de curățare și cosmetice, care după utilizare ajung în apele uzate din rețelele de canalizare și în final în apele de suprafață. În funcție de proprietățile fizico-chimice și biologice ale substanțelor componente, aceste produse pot polua diferite compartimente ale mediului cum ar fi apele de suprafață, apele subterane, sedimentele și solurile. Atâta timp cât ele sunt prezente în mediu, pot manifesta diverse efecte asupra organismelor care populează un anumit areal.

Surfactanții cationici și amfoterici reprezintă o clasă de substanțe tensioactive utilizate frecvent în fabricarea detergenților și balsamurilor de rufe și vase, produselor de îngrijire personală, dar și în produse biocide. Recent studiați din punct de vedere al efectelor ecotoxicologice, acești compuși sunt clasificați ca substanțe emergente / periculoase pentru viața acvatică, capabile să determine efecte observabile neașteptate la nivelul organismelor.

S-a constatat că există suficiente studii de evaluare a ecotoxicității surfactanților anionici precum și pentru o mare parte dintre cei neionici, și de aceea cercetările viitoare ar trebui îndreptate în mod special pentru elucidarea efectelor toxice ale surfactanților cationici și amfoterici al căror profil ecotoxicologic este puțin cunoscut, iar proprietățile lor fizico-chimice pot influența semnificativ rezultatele studiilor ecotoxicologice.

Surfactanții cationici întâmpină probleme de biodegradare aerobă, în timp ce surfactanții amfoterici sunt ușor biodegradabili, iar din punct de vedere al toxicității atât surfactanții cationici cât și cei amfoterici determină efecte acute (fiind clasificați în clasele de toxicitate TOXIC sau MODERAT TOXIC) asupra peștilor, crustaceelor, algelor și bacteriilor.



#### **Acțiuni de prevenire a poluării cu surfactanți**

Având în vedere că în România, **Regulamentul European EC 648/2004 privind Detergenții** se află încă în curs de implementare, INCD ECOIND este permanent interesat să asigure suportul tehnic privind respectarea regulilor impuse agenților economici care produc / importă și comercializează detergenți și produse de curățat. În acest context institutul în colaborare cu Universitatea București - Facultatea de Biologie, au dezvoltat o metodologie complexă de evaluare a efectelor generate de surfactanții emergenți (cationici și amfoterici) asupra organismelor din apele de suprafață, în vederea prevenirii poluării cu surfactanți.

Evaluarea riscului acvatic a presupus colectarea de informații privind expunerea la substanțele testate (caracterizare, proprietăți, utilizare, căi de pătrundere în mediu, prezența în mediu, biodegradare, etc.) astfel încât să se permită predicția concentrației în apa de suprafață (*Predicted Exposure Concentration, PEC*). Un al doilea set de informații (toxicitate acvatică, efecte sub-letale, efecte complementare, etc.) a presupus estimarea celei mai mari concentrații la care nu sunt observate efecte adverse asupra organismelor acvatice (*Predicted No-Effect Concentration, PNEC*). Compararea acestor informații a permis stabilirea riscului generat de substanțele testate asupra mediului acvatic. Utilizarea acestor substanțe în produse de curățat este permisă atunci când PEC este mai mic decât PNEC.

Cercetările au evidențiat următoarele aspecte:

- Surfactanții studiați se biodegradează primar (>80% eficiență de îndepărtare) și ultim (>60% eficiență de îndepărtare), cu



UNIUNEA EUROPEANĂ

GOVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCI, FAMILIEI  
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI  
PROTECȚIEI MĂRȘINĂRII  
ȘI ÎMPREACĂRII

fe

Fondul Social European  
2007-2013Instrumente Structurale  
2007-2013MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE

DI POSORU

Agenția Națională de  
Reglementare Tehnică  
de Echipamente Industriale  
și Protecție Med. Jur.  
/TINTECH

mențiunea că surfactanții cationici au obținut cele mai mici valori. În ceea ce privește toxicitate acută acvatică s-a constatat că surfactanții cationici sunt toxici pentru crustacee, alge și bacterii („toxicitate acută categoria 1”), iar surfactanții amfoterici sunt toxici pentru pești, crustacee și alge („toxicitate acută categoria 2”).

- Efluenții rezultați în urma biodegradării surfactanților cationici își mențin toxicitatea și după biodegradare asupra algelor și bacteriilor, în timp ce surfactanții amfoterici determină o toxicitate mai slabă comparativ cu substanța originală.
- Ambele tipuri de substanțe induc modificări ale activităților enzimatice specifice ale enzimelor antioxidante din organele studiate (cele mai afectate organe fiind ficatul și branhiile) și deteriorări oxidative ale proteinelor ceea ce indică toxicitatea acută (la 0,5mg/l surfactant) cu tendință de impact pe termen lung.
- S-au evidențiat efecte acute la nivel tisular, cele mai drastice modificări fiind identificate la nivelul ficatului, branhiilor și rinichiului. Majoritatea modificărilor structurale sunt considerate compatibile cu funcționarea țesuturilor și supraviețuire, însă au apărut și anomalii severe și foarte severe: anevrism, rupturi celulare, focare de necroză care periclitază buna funcționare a țesutului;
- Aplicarea metodologiei de evaluare a riscului acvatic a surfactanților cationici și amfoterici asupra componentei acvatice (efectuat pentru doua studii de caz) a condus la obținerea următorilor coeficienți de risc: surfactanții cationici (clorura de benzetoniu – PEC/PNEC >1 – prezintă risc asupra organismelor acvatice; surfactanții amfoterici (cocamidopropil betaina - PEC/PNEC <1 - nu prezintă risc asupra organismelor acvatice);
- Având în vedere faptul ca aceste clase de surfactanți nu sunt normați în legislația națională sau internațională privind concentrațiile admise în apa de suprafață și apa uzată (efluenți), s-au stabilit concentrațiile maxime admise de surfactanți cationici ( $\leq 0,002\text{mg/l}$ ) și amfoterici ( $0,01\text{mg/l}$ ) în apele de suprafață astfel încât să nu fie afectată viața ecosistemului acvatic pe întreg lanțul trofic;

### Recomandări pentru consumatori

În vederea prevenirii și combaterii poluării cu detergenți, fiecare dintre noi, pornind de la producător până la consumator trebuie să fie

conștient de riscurile care le implică utilizarea neadecvată și neinformată a detergenților. În acest sens consumatorilor le sunt recomandate următoarele:

- Respectarea dozajelor și utilizarea corectă a produselor conform etichetei sau prospectului;
- Folosirea detergenților compacții sau a celor lichizi, pentru evitarea fosfaților;
- Folosirea detergenților ecologici identificați pe piață cu un simbol grafic specific în formă de floare;
- Depozitarea și evacuarea adecvată a deșeurilor;
- Evitarea spălărilor și folosirii inutile;
- Alegerea corectă a produselor, respectiv utilizarea unui produs universal adecvat pentru mai multe aplicații.

Ca urmare a cercetărilor efectuate până în prezent și a informațiilor prezentate în acest studiu s-au identificat diverse perspective de cercetare privind subiectul agenților de suprafață cationici și amfoterici, printre care: dezvoltare de noi metode analitice de identificare performante, evaluarea impactului asupra microorganismelor, monitorizarea apelor de suprafață în vederea evaluării aportului de nutrienți și nu în ultimul rând evaluarea efectelor cronice și de bioacumulare cumulate cu impactul la nivelul sistemelor de detoxifiere ale organismelor acvatice. Toate aceste noi direcții de cercetare necesită formarea și instruirea personalului din cadrul institutului în vederea dezvoltării de noi servicii de mediu care să vină în întâmpinarea mediului economic.

### Referințe:

1. CESIO, Environmental Risk Assessment of Detergent Chemicals, Proceedings of the AISE/CESIO Limelette III Workshop, 28–29 November 1995, Brussels (1996);
2. Gheorghe Ștefania, Irina Lucaciu, Grumaz Rozalia, Stoica Cătălina, Acute toxicity assessment of several cationic and amphoteric surfactants on aquatic organisms, Journal of Environmental Protection and Ecology, nr.vol.13, no.2 (2012), 541-553, ISSN 1311-5065;
3. Gheorghe Ștefania, Irina Lucaciu, Rozalia Grumaz, Detergents legislative framework and ecotoxicological testing methodology, Journal of Environmental Protection and Ecology, book 3A, vol.12 (2011), 1525-1532, ISSN 1311-5065;
4. Gheorghe Ștefania, Lucaciu Irina, Pascu Luana, Biodegradability assessment of cationic and amphoteric raw materials, Journal of Environmental Protection and Ecology, vol.13, no.1 (2012), 155-164, ISSN 1311-5065;
5. Gheorghe Ștefania, Stan Miruna, Damache Georgiana, Stoica Cătălina, Stănescu Elena, Inna Lucaciu, Anca Dinischiotu, Effects of cocamidopropil betaine on oxidative stress biomarkers of the *Cyprinus carpio* sp., 3<sup>rd</sup> SETAC CEE Annual Meeting, 17-19 September 2012, Cracovia, Polonia, Proceedings "Ecotoxicology revisited", pp.33-35, ISBN 978-83-935990-0-4;
6. OECD Guidelines for the testing of chemicals, 2006;
7. Regulation (EC) no. 2004/648 of European Parliament and European Council, Official Journal of European Union, L104/1, April 2004;
8. Technical Guidance Document on Risk Assessment, European Chemicals Institute for Health and Consumer Protection Bureau, Part II, 2003;
9. Tomislav Ivankovic and Jasna Hrenovic, Surfactants in the Environment, Arh. Hig. Rada Toksikol. 61: 95-110 (2010);
10. Ute Merrettig-Bruns and Erich Jelen, Anaerobic Biodegradation of Detergent Surfactants, Materials, 2, 181-206 (2009);



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI  
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI  
PROTECȚIEI VÂRSTNICILOR  
ȘI A PENSIEI

fe

Fondul Social European  
PROIECTE 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE

01/2004



Asociația Națională a  
Producătorilor și Distribuitorilor  
de echipamente Industriale  
pentru Protecția Mediului  
UNIMED

## Sistemul de Calificări și Certificări de Competențe pentru o Dezvoltare Durabilă

**Autori: Elena Laslu, Gheorghe Bucătaru**

În contextul realităților contemporane dintre toate activitățile economico-sociale capătă o importanță primordială calitatea, capacitatea de muncă, performanța profesională, atitudinea și nevoile explicite și implicite ale resursei umane, singurul factor autonom de a cărui comportare și implicare în context depinde rezolvarea ecuației Dezvoltării Durabile printr-o soluție certă și pozitivă.

Generațiile viitoare moștenesc o planetă curată și încă locuibilă, nevicată de epuizarea resurselor, afectarea echilibrului ecologic, creșterea poluării, sărăcirea biodiversității sau de declanșarea unor schimbări climatice ireversibile.

Orice strategie având ca obiectiv Dezvoltarea Durabilă trebuie să includă esențialmente grija, preocuparea pentru resursa umană disponibilă și viitoare din toate punctele de vedere: formare, specializare, calificare, dezvoltare profesională, sănătate și securitate, recunoaștere și valorizare, acces nediscriminatoriu la procesele de formare și muncă, respect și prețuire, asigurarea și garantarea drepturilor și libertăților personale.

Trei elemente cheie interrelaționate, necesare în fiecare sector de activitate, pot constitui referențial și liant procedural pentru armonizarea așteptărilor angajaților și angajatorilor din fiecare sector de activitate, regularizând în același timp domeniile de formare și recunoaștere profesională a resursei umane:

- Competențele (profesionale)
- Standardele ocupaționale
- Centrele de evaluare / certificare

În acest sens, în sectorul Protecția Mediului, CSFPM prin implementarea proiectului strategic Pro-Competent! Calificări și Certificări de Competențe pentru o Dezvoltare Durabilă, contribuie la accelerarea proceselor de dezvoltare a resursei umane care activează în sector prin punerea la dispoziția factorilor implicați în aceste procese (formatori, evaluatori, angajatori, angajați, organizații profesionale, autorități specializate, specialiști independenți etc.) două noi standarde ocupaționale și opt noi centre specializate de evaluare/cerificare a competențelor profesionale pentru ocupații specifice sectorului, solicitate, așteptate și necesitate de sector. Realizările din proiect, date fiind limitările de timp și buget stabilite prin acest proiect cofinanțat din fonduri FSE, deși remarcabile și bine primite de piața muncii din sector, nu pot rezolva decât în mică măsură necesarul mare de standarde ocupaționale și centre de evaluare de competențe profesionale cerut și dorit de piața resursei umane din sector, dar se pot constitui în modele exemplare și surse de multiplicare pentru dezvoltarea în continuare de standarde ocupaționale și Centre de evaluare până la acoperirea întregului necesar al sectorului.



Centrul de evaluare HIDROM – Ploiești



Centrul de Evaluare UNIMED – Bacău



Centrul de Evaluare ECOIND – București



United Nations  
Educational,  
Scientific and  
Cultural  
Organization



International  
Hydrological  
Programme



Water for Sustainable Development  
and Adaptation to Climate  
Change Centre

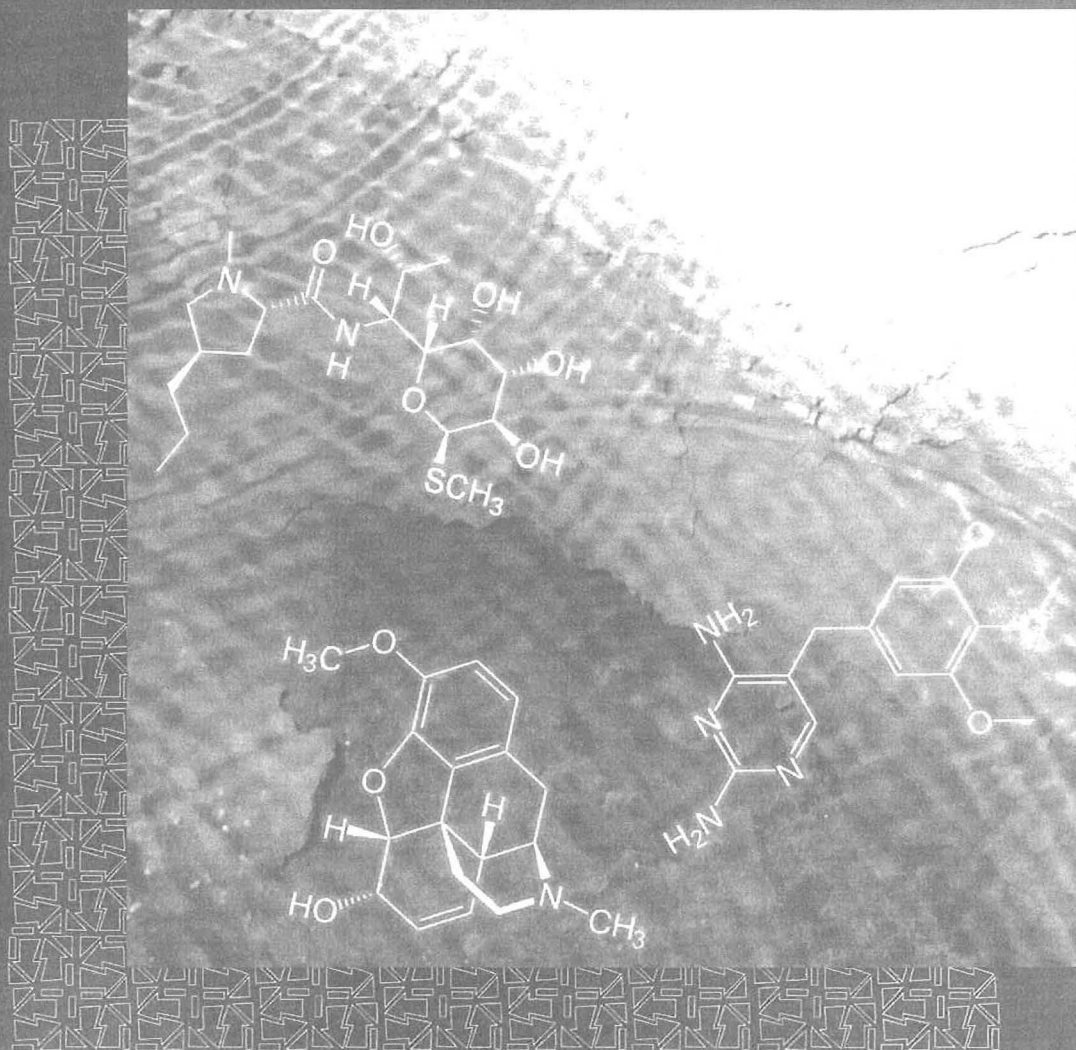


Jaroslav Černi  
Institute for the  
Development of  
Water Resources



Serbian  
Water Pollution  
Control Society

UNESCO Conference on  
**EMERGING POLLUTANTS IN WATER**  
9-11 July 2013, Belgrade, Serbia



Government of the Republic of Serbia  
Ministry of Education, Science and  
Technological Development



Serbian Academy of  
Science and Arts

# EMERGING POLLUTANTS IN WATER

9-11 July 2013, Belgrade, Serbia

Jaroslava Černog 80, 11226 Beograd, Serbia  
tel: +381 11-3006462, fax: +381 11-3006477, e-mail: [icw@icw.rs](mailto:icw@icw.rs)

[www.icw.rs](http://www.icw.rs)

ISBN 978-86-82565-39-0



9 788682 565390

# OCCURENCE AND ECOTOXOLOGICAL EFFECTS OF RESIDUAL PHARMACEUTICALS ON AQUATIC ENVIRONMENT

Irina Lucaciu, Stefania Gheorghe, Jana Petre, Vasile Ion Iancu, Iuliana Paun, Margareta Nicolau

National Research and Development Institute for Industrial Ecology - ECOIND, Control Pollution Department, 71-73 Drumul Podu Dambovitei, 060652 Bucharest-6, Romania. phone:040214100377, fax: 040214100575, e-mail: [biologi@incdecoind.ro](mailto:biologi@incdecoind.ro)

## Introduction

According to the monitoring studies, the pharmaceutical compounds (PHCs) are found in the most water sources, especially in wastewaters and surface waters. Although, they are found in very low concentrations (from ng/L to µg/L) these substances may represent a real danger to aquatic ecosystems. In this work we tried to find the answer to the question: „Have the pharmaceuticals toxic effects on aquatic organisms?”.

Over 80 active PHCs have been detected in rivers and lakes in Austria, Brazil, Canada, Norway, Ukraine, USA. In Romania, the study of the PHCs contamination of the aquatic environment started recently. There are some investigations in surface waters (Somes River). Fifteen compounds including nervous stimulants, anti-rheumatic, anti-epileptic, analgesic, disinfectant and anticoagulant drugs were detected in concentrations ranging from the 30 ng /L to 10 µg / L, using GC/MS technique (Moldovan, 2006).

Since the increasing of drugs environmental discharges represent a serious threat for human and animal health, the worldwide organizations such European Medicines Agency (EMA) and U.S. Food and Drug Administration (FDA), have developed and implemented various environmental risk assessment guidelines (Fent et al., 2006). In 2006, EMA have published the Guideline of Environmental Risk Assessment of medicinal products for human use that impose the assessment of acute and chronic effect of new pharmaceutical chemicals (EMA, 2006; Straub, 2001).

Due of the lack of European and international environmental legislation concerning the admissible limits of these compounds in wastewaters and surface waters, the municipal WWTPs and medicinal producers are not constrained to discharge wastewater effluents without PHCs contamination.

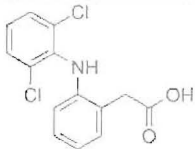
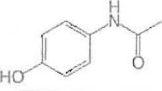
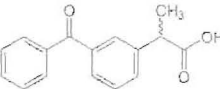
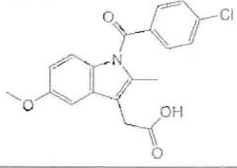
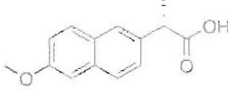
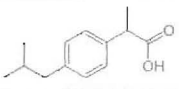
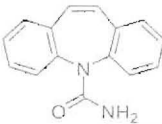
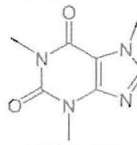
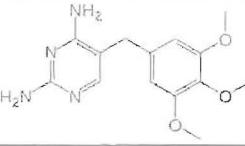
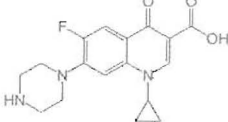
The aim of the present work was to assess the effects of 10 PHCs (analgesics, antiepileptic drug, nervous stimulant and antibiotics) on aquatic organisms and preliminary risk assessment in Romanian surface waters according to actual international norms and base on our toxicity and monitoring data and from literature.

## Materials and methods

### Chemicals

Six anti-inflammatory drugs (ibuprofen, diclofenac, acetaminophen, naproxen, indomethacin, and ketoprofen), a nervous stimulant (caffeine), an antiepileptic drug (carbamazepine) and two antibiotics (trimethoprim and ciprofloxacin), were studied, in terms of acute toxicity on aquatic organisms throughout the food chain (fish, crustaceans, algae and bacteria). All the PHCs analytical standards were purchased from Sigma-Aldrich (Seelze, Germany). The PHCs selected for this study are characterized in Table 1.

Table 1. CAS number, chemical structure, water solubility, octanol / water partition coefficient ( $\log K_{OW}$ ), molecular mass (MM) and medical application of selected PHCs

Compound	CAS	Chemical structure	Application
Diclofenac	15307-79-6		Analgesic Anti-inflammatory
Acetaminophen	103-90-2		Analgesic Antipyretic
Ketoprofen	22071-15-4		Analgesic Antipyretic
Indomethacin	53-86-1		Analgesic Anti-inflammatory
Naproxen	22204-53-1		Anti-inflammatory
Ibuprofen	15687-27-1		Anti-inflammatory
Carbamazepine	298-46-4		Antiepileptic
Caffeine	58-08-2		Nervous stimulant
Trimethoprim	738-70-5		Bacteriostatic antibiotic
Ciprofloxacin	85721-33-1		Bacteriostatic antibiotic

### Sampling

In order to assess the aquatic risks of the studied PHCs in the field, some representative samples were chosen:

- wastewater samples (influent and effluent) collected monthly (from January until September 2011) from 3 municipal WWTPs;
- surface water samples collected from Ghimbasel Stream (Brasov area), Mures River (Targu Mures town area) and Arges River (Pitesti area) upstream and downstream of WWTPs.
- surface water samples collected from Danube River (Romanian sector) and Danube Delta (Sf. Gheorghe Branch), in March 2011 and January 2013, in different sites (Bazias, Giurgiu, Tulcea, Mahmudia, Uzlina, Murighiol, Sf. Gheorghe and Black Sea Confluence).



## Detection methods

LC-UV analysis. The chromatographic conditions were modified and adapted from an analytical method previously developed and described elsewhere (Santos, 2005). Liquid-chromatographic separation of selected PHCs was investigated by using an Agilent 1100 (Agilent Technologies, USA) system equipped with a degasser, quaternary pump, autosampler, column thermostat and multiple wavelength detectors (MWD).

HPLC-MS/MS analysis. An analytical procedure was developed based on EPA Method 1694 with some modification (EPA 1694). LC-MS/MS measurements were carried out with an HPLC system Agilent 1290 Infinity coupled to an Agilent 6410 triple quadrupole MS equipped with an electrospray ionization (ESI) source (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) in multiple reaction monitoring mode (MRM).

## Ecotoxicology methods

Toxicity assessment was carried out according to OECD and ISO methodologies using conventional and alternative methods (microbiotests). The effects of tested PHCs were assessed on aquatic organisms as following: fish (*Cyprinus carpio*), planktonic crustacean (*Daphnia magna*), green microalgae (*Selenastrum capricornutum*), marine luminescent bacteria (*Vibrio fischeri*), and other bacteria (gram negative and positive bacteria). In Table 2 are presented the biological tests battery, the monitored endpoints and the ranges of tested concentrations.

Table 2. Battery of aquatic toxicity tests used in PHCs effect assessment

Bioassay / microbiotest	Species	Type of test	Endpoints	Test period	Range of tested concentrations
OECD 203	<i>Cyprinus carpio</i>	acute	Mortality and behavior	96h, 21-22°C	1-500 mg/L
OECD 202 Daphtoxkit F magna <sup>a</sup>	<i>Daphnia magna</i>	acute	Mortality and behavior	24-48h, 20°C	0.01-100 mg/L
OECD 201 Algaltoxkit F <sup>a</sup>	<i>Selenastrum capricornutum</i>	acute/ chronic	Growth inhibition	72h, 21-25°C	0.01-100 mg/L
DIN EN ISO 11348-3 BioFix Lumi, Multi-Shot kit <sup>b</sup>	<i>Vibrio fischeri</i>	acute	Luminescence inhibition	15min, 20°C	0.01-100 mg/L
MARA test (Microbial Array for toxicity Risk Assessment) <sup>c</sup>	<i>Microbacterium sp.</i> , <i>Brevundimonas diminuta</i> , <i>Citrobacter freundii</i> , <i>Comamonas testosteroni</i> , <i>Enterococcus casseliflavus</i> , <i>Delftia acidovorans</i> , <i>Kurthia gibsonii</i> , <i>Staphylococcus warnerii</i> , <i>Pseudomonas aurantiaca</i> , <i>Serratia rubidaea</i> , <i>Pichia anomalia</i>	acute	Microbial growth inhibition	18 h, 30°C	0.4- 200 mg/L

<sup>a</sup> MicroBioTests Inc., Belgium; <sup>b</sup> Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Germany; <sup>c</sup> NCIMB Ltd., Scotland.

## Aquatic risk assessment methodology

The aquatic risk assessment of the studied PHCs was conducted according to Environmental Risk Assessment EMEA Guideline (2006). For hazard characterization of the studied drugs, predicted effect concentrations (PEC) and predicted no effect concentrations (PNEC) were estimated. The PNECs were calculated using the lowest acute toxicity values (LC<sub>50</sub>/EC<sub>50</sub>) and the PECs were estimated based on monitoring data (pharmaceuticals concentrations obtained in different Romanian surface waters and also in effluents of three WWTPs). The PEC/PNEC ratio is widely accepted as endpoint in aquatic risk assessment models.

## Results and discussions

### *Environmental PHCs concentrations*

All PHCs were found in the influents and effluents from the three WWTPs studied with mean concentrations varying from 0.13 µg/L (naproxen) to 21.48 µg/L (ibuprofen). The concentrations average of PHCs in surface water were between 0.22 µg/L and 11.05 µg/L, and the most abundant compounds were ibuprofen and caffeine. Generally, in Mures River, Arges River, Danube River and Danube Delta (Sf. Gheorghe Branch), PHCs concentrations were detected less than 1 µg/L, excepting ibuprofen (2.16 µg/L) and caffeine (1.78 µg/L).

### *Aquatic toxicity of PHCs*

Results indicated moderate and low acute toxicity values, in the most cases.  $LC_{50(96h)}$  ranged from 43.65 to >100 mg/L (for fish *Cyprinus carpio*),  $EC_{50(48h)}$  ranged from 12.02 to >100 mg/L (for planktonic crustacean *Daphnia magna*) and  $IC_{50(15.min)}/MTC$  ranged from 6.02 to 77.62 mg/L (bacteria, *Vibrio fischeri* and other). Antibiotics showed a acute toxicity to bacteria < 5 mg/L. As it is known that antibiotic are harmless for microbial flora (Hamre, 2006; Halling-Sørensen et al., 2000), the studied antibiotics (ciprofloxacin and trimethoprim) revealed a high toxicity on bacteria using MARA test, the most sensitive bacteria being the *Microbacterium sp.*

### *Aquatic risk assessment characterization*

For each PHCs risk coefficients were calculated taking into consideration four risk scenarios. All the PHCs were found in the investigated surface waters in concentrations over 0.01 µg/L and the risk started with the Phase II Tier A – toxicity assessment using aquatic organisms. In order to estimate the PNEC values, the lowest EC50 values were selected and an extrapolation factor of 1000 was applied.

The estimated generic consumption of PHCs in Romania highlighted an insignificant or low environmental risk for all PHCs (most of PEC/PNEC ratios were <0.1 and in the range 0.01 – 1).

PEC / PNEC ratios revealed that the presence of these compounds in the aquatic environment leads to lower aquatic risk, but it should take into account the bioaccumulative proprieties with synergic and antagonist effects, developing resistant bacterial strains.

We consider that there are still many gaps in the research on the effects of pharmaceuticals on environmental health, due to the abundance of compounds, the low number of advanced detection methods and high analysis costs and lack of an integrated ecotoxicity assessment methodology.

## Acknowledgement

The authors would especially like to thank to National Research Program (CORE) - PN no 13N/2009 for the financing support of the research experiments.

## References

1. Moldovan, Z., 2006. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products as micro pollutants in rivers from Romania, Chemosphere, 64, 1808-1817.
2. Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquat. Toxicol., 76, 122–159.
3. Straub, J.O., 2001. Environmental risk assessment for new human pharmaceuticals in the European Union according to the draft guideline/discussion paper of January 2001, Toxicol. Lett. 131, 137–143.
4. EMEA Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use; The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products, London, England, June 2006 Doc.Ref.EMEA/CHMP/SWP/4447/00, <http://www.emea.eu.int/pdfs/human/swp/444700en.pdf>.
5. Technical Guidance Document on Risk Assessment – Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, 2003, European Commission.