

Occurrence, elimination, and risk of anticoagulant rodenticides in wastewater and sludge

*Silvia Lacorte, Cristian Gómez-
Canela*

Department of Environmental Chemistry,
IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034
Barcelona



Rats and super-rats



"They're eating more food and different types of food, particularly fast food waste."



HUGE: The rats are gorging on food waste and grow to gigantic proportions [GETTY]



"They're like humans, they eat and eat and get bigger and bigger"

Sean Whelan

Poisons based on both bromadiolone and blood-thinning drug warfarin are no longer having any effect on the vermin and so pest controllers are being forced to look for stronger alternatives.

They are now seeking permission from the Health and Safety executive to bring out the big guns.

Neverending story

Edición del sábado, 16 enero 1954, página 24

Ver día completo Descargar Enviar a un amigo Volver

SABADO 16 DE ENERO DE 1954

LA VANGUARDIA ESPAÑOLA



RATICIDA IBYS



EN ESPAÑA HAY MAS DE 30 MILLONES DE RATAS, QUE OCASIONAN ANUALMENTE PÉRDIDAS POR VALOR DE MILES DE MILLONES DE PESETAS.

El Instituto IBYS ha comenzado una campaña en escala nacional contra los roedores. Si usted toma parte en ella no sólo se verá libre de roedores, sino que colaborará en una empresa nacional de un valor sanitario y económico de primer orden

EL RATICIDA IBYS 152
reúne las preciosas cualidades siguientes que le confieren su posición de Raticida decisivo y único en España
EFICACIA, ECONOMIA, FACILIDAD DE MANEJO E INOCUIDAD



CONSEJO DE METEOROLOGOS
y
GANADO DE GERDA
Plaza Real, 18, pral.
BARCELONA

Barcelona, 27 de noviembre de 1953.

INSTITUTO DE BIOLOGIA Y SERVICIOGRAFIA S.A.
BARCELONA

CONOCEMOS SU FALTA DE FE EN LOS RATICIDAS HASTA AHORA EMPLEADOS. LOS DAÑOS QUE LOS ROEDORES LE CAUSAN, MERECE QUE HAGA UNA PRUEBA MAS. SERA LA ULTIMA.

Ayuntamiento.

1967

Campana de desratización

Se ha iniciado una campaña de desratización en Palamós, donde estos animales habían proliferado enormemente debido a la falta de lluvias. El Ayuntamiento ha destinado 40.000 pesetas para una primera fase de la campaña, empleando una tonelada de productos raticidas, que están siendo colocados por personal especializado en los principales

1 tn
rodenticides
/city per
campaign

¿Sabe Vd. cuanto le cuesta "mantener" a un RATON?



Un ratón en casa es un peligro... y un gasto. Hay que exterminarlo. Pero ¡ojol! no con raticidas corrientes, sino con Tomorin,

el único que contiene sustancias especiales que hacen que los ratones lo prefieran a cualquier cosa del mundo.

Esas sustancias son caras. Por eso, Tomorin es caro. Pero quien debe escoger no es usted sino los ratones. Y los ratones, que no entienden de precios, prefieren el...



Tomorin



"It will be the LAST ONE"

publinter CUBO

Roquetes se alza en protesta por el aumento de ratas en el barrio

A. JUSTICIA / L. SIERRA
BARCELONA

Campan a sus anchas y no es difícil observarlas a cualquier hora del día. Incluso algún vecino las ha confundido con ardillas al verlas encaramadas en los árboles del parque de la Guineueta, en el distrito de Nou Barris. Son ratas, "enormes como camellos", como las adjetivaban algunos vecinos, y desde hace meses se han convertido en el principal problema del barrio de Roquetes. Sus habitantes conocen el foco del problema y, aunque desde hace meses vienen reclamando soluciones colgando sus protestas en los balcones, hasta ahora no han conseguido un compromiso de la administración.

La presencia de ratas en las calles de Roquetes se ha hecho notable en los últimos meses a raíz de un vertedero ilegal de basura que ha ido creciendo en la parte alta del barrio. Concretamente detrás del último edificio que hay antes de adentrarse en la falda de la montaña de Colseco.



Y más ratas

Desde hace un tiempo frecuento los parques de la Sagrada Família, y la verdad es que ahora la situación ya se hace insostenible. En la zona denominada el lago, en vez de patos, que ya no están, campa una plaga de ratas. Ratas que pasean entre niños y ancianos que juegan a petanca, y entre las piernas de los turistas.

¿Dónde están los responsables que deberían evitar posibles ataques, infecciones y el lamentable espectáculo presenciado por los turistas de todo el mundo? Una ciudad como Barcelona, que siempre ha sido vanguardista en muchas cosas, hoy destaca por su nivel de dejadez. Esperamos soluciones.

M. J. BART

SANIDAD
Plaga de ratas en Mataró
Los vecinos de un barrio de Mataró denuncian una plaga de ratas



El edificio de la Audiencia de Girona, en el Barri Vell

Las ratas vuelven a invadir la sede de la Audiencia Provincial de Girona

Las calles acumulan suciedad y mal olor tras cinco días de huelga de basureros

SANT FELIU DE GUÍXOLS ▶ Sant Feliu de Guíxols sufre las consecuencias de la huelga de basuras que sigue adelante por quinto día consecutivo ante la negativa de Cespa, la empresa de limpieza, a negociar el nuevo convenio. El mal olor y la suciedad provocan la indignación de vecinos y turistas. El Ayuntamiento quiere prescindir de la firma porque no cumple los servicios mínimos y tiene previsto denunciar el caso a los juzgados. Para evitar la salida de las ratas, se refuerza la presencia de raticida en las zonas más afectadas. La Generalitat...

[Ayuntamiento de] Barcelo...
Ratolins en plena Rambla Catalunya



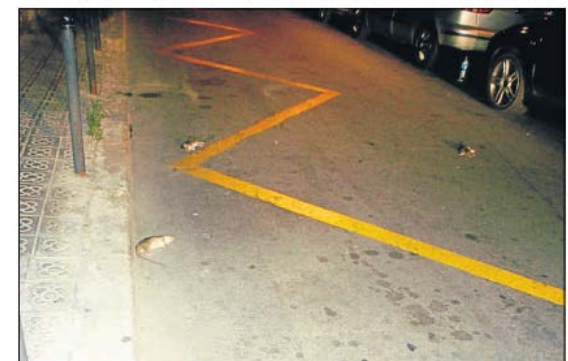
Segen de nit entre els clients de les terrasses restaurants

Solicitan más raticidas en el metro

■ Soy usuario habitual del metro, concretamente de la línea 5. He visto varias veces, y en dos estaciones, ratas merodeando por las vías. Hoy, en la estación de Diagonal ha vuelto a ocurrir. Creo que hablar de estas cosas en Barcelona y en el año 2000 es bastante singular. Antes se veían en las estaciones y vías, casadas de raticida. De un tiempo a esta parte sólo se ve suciedad y, consecuentemente, roedores. Hemos avanzado en alguna cosa y retrocedido en higiene.

JUAN C. ALONSO
BARCELONA

RATES NOCTURNES. En un solar dels carrers Cáceres-Tinent Flomesta, a Barcelona, hi ha cada nit un *aquelarre* de rates. "Hay cientos pululando por allí. Esperamos que el Ayuntamiento haga de flautista de Hamelin y nos libere de la plaga", diu Jordi J. Payà Castañé.



Podeu enviar les vostres fotografies a cartes@lavanguardia.cat. Cal que estigui signades amb nom i cognoms i hi ha de constar l'adreça, el telèfon i el DNI o el passaport. La Vanguardia es reserva el dret de publicar les que consideri oportunes.

Rodenticides



Biocides: use regulated according to EU.



Used mainly as bait formulations.

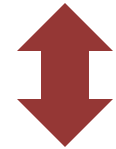
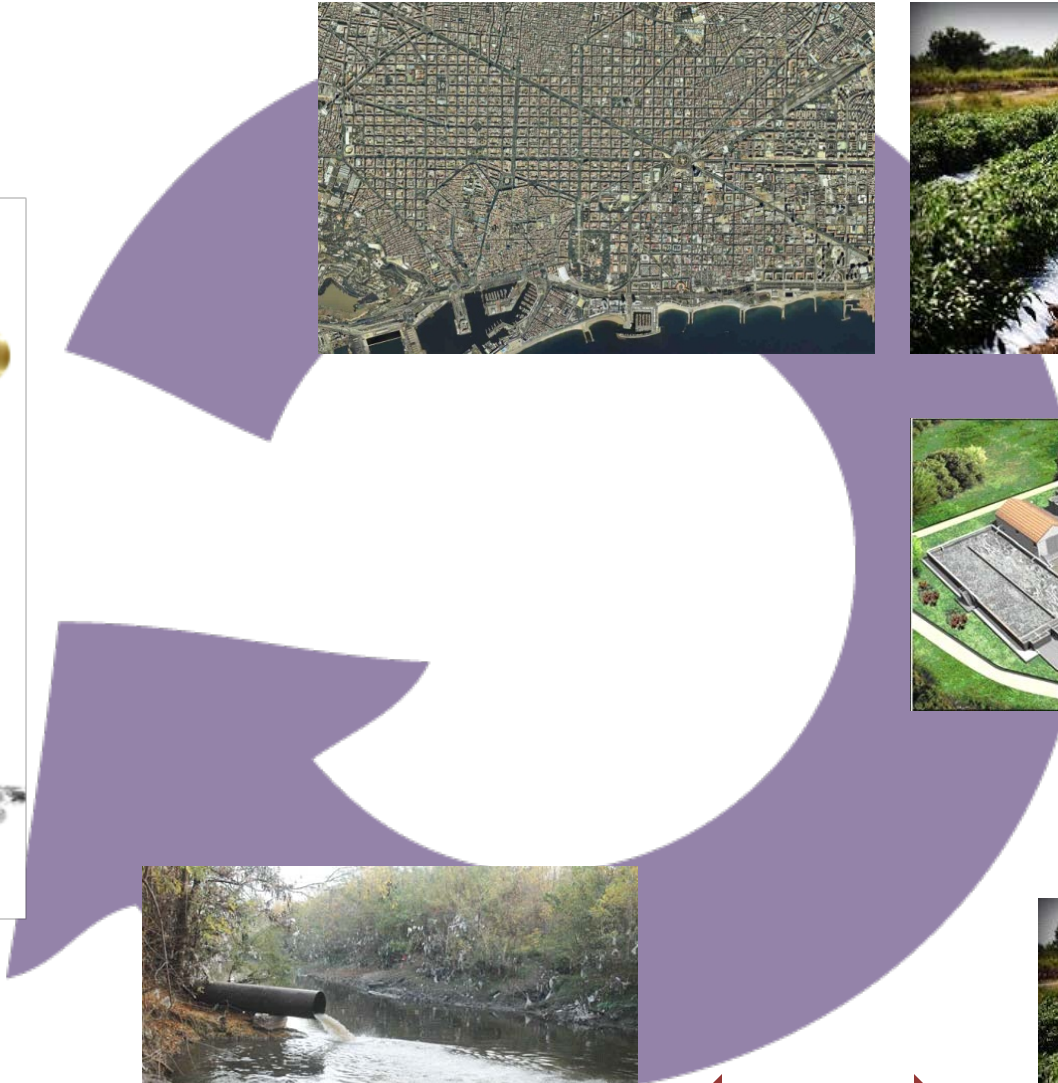
First generation: multiple feedings, less persistent in tissues, commensal and outdoor use.

Second generation: single feeding (more toxic), more persistent in tissue, commensal use only.



Toxic: vitamin K antagonists that cause mortality by blocking an animal's ability to produce several key blood clotting factors. High oral, dermal and inhalation toxicity.

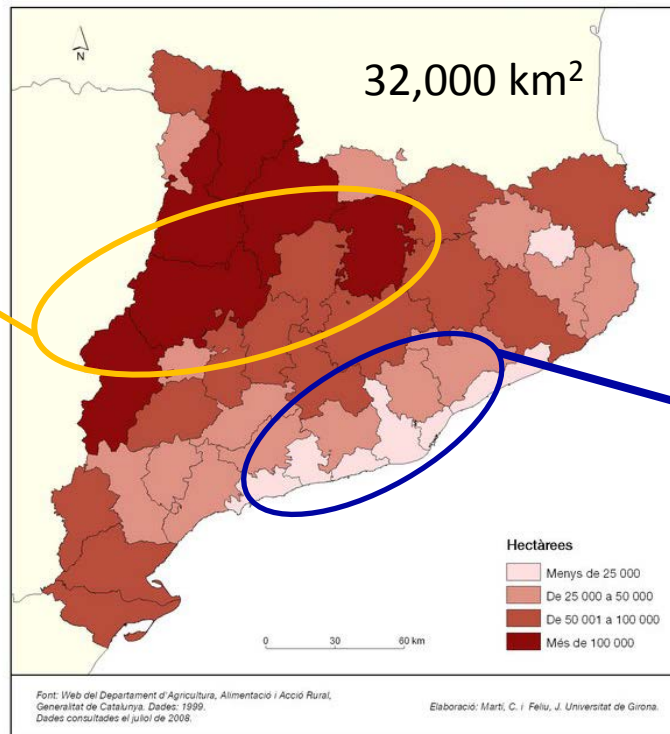
Origin and fate of rodenticides



Study site: Catalonia (7.5 M inhabitants)

1693 km of sewage corridor
13 fluvial tanks (70.000 m³)
130,000,000 € / 8 YEARS

Atles Nacional de Catalunya Superfície total de les explotacions agrícoles



378,742 kg/y Al
2,077,000 €



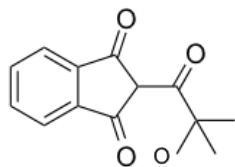
Objectives

1. To develop an analytical method to determine most widely used rodenticides in wastewater and sludge.
2. To monitor the presence of rodenticides within 9 WWTP receiving urban and agricultural waters.
3. To evaluate the risk of rodenticides using *Daphnia magna* as aquatic toxicological model.
4. To study the accumulation of rodenticides in sludge.

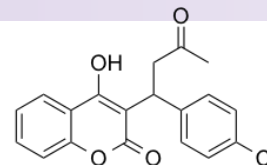
Compounds studied

FGARS

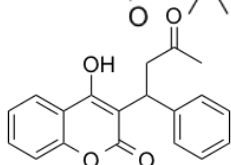
Pindone
C₁₄H₁₄O₃



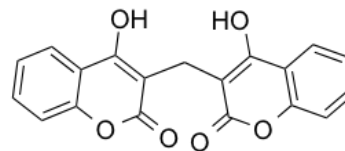
Coumachlor*
C₁₉H₁₅ClO₄



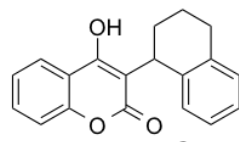
Warfarin
C₁₉H₁₆O₄



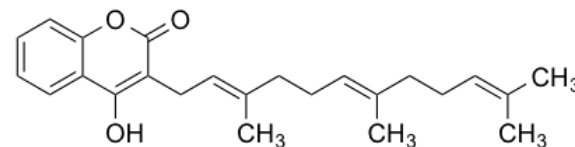
Dicoumarol
C₁₉H₁₂O₆



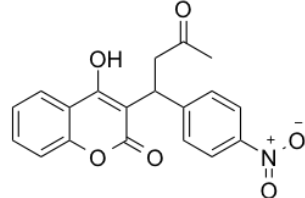
Coumatetralyl
C₁₉H₁₆O₃



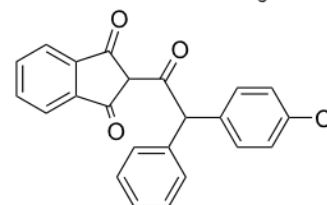
Ferulenol
C₂₄H₃₀O₃



Acenocoumarol
C₁₉H₁₅NO₆



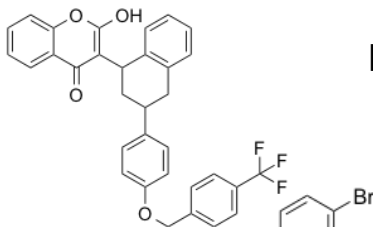
Chlorophacinone
C₂₃H₁₅ClO₃



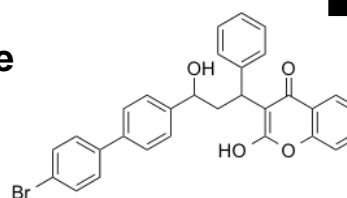
• Solubility
0.001-128 mg/L

SGARS

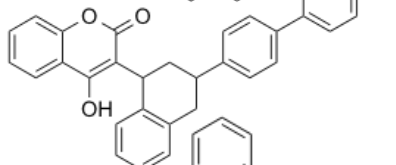
Flocoumafén
C₃₃H₂₅F₃O₄₀



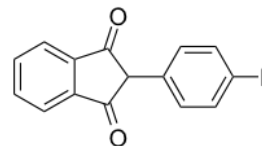
Bromadiolone
C₃₀H₂₃BrO₄



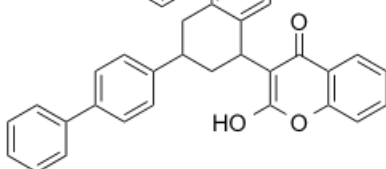
Brodifacoum
C₃₁H₂₃BrO₃



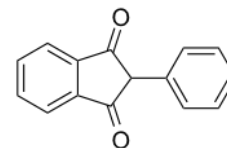
Fluindione
C₁₅H₉FO₂



Difenacoum
C₃₁H₂₄O₃



Fenindione
C₁₅H₁₀O₂



• pKa 3.4-6.6

• Log P 1.92-8.5

1. Analytical methodology



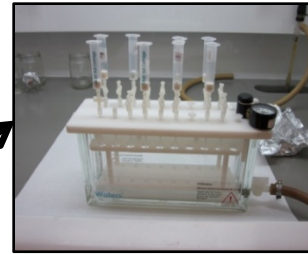
Extraction



**Centrifugation
at 10 min at 4000
rpm to remove
particulate matter**



200 mL



20 mL



Evaporation



**Ultrasonic
extraction**



Clean up

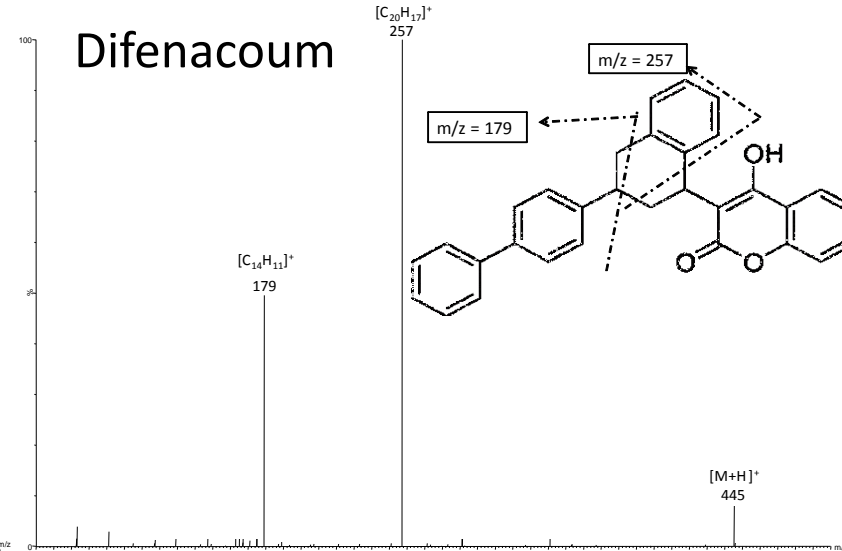
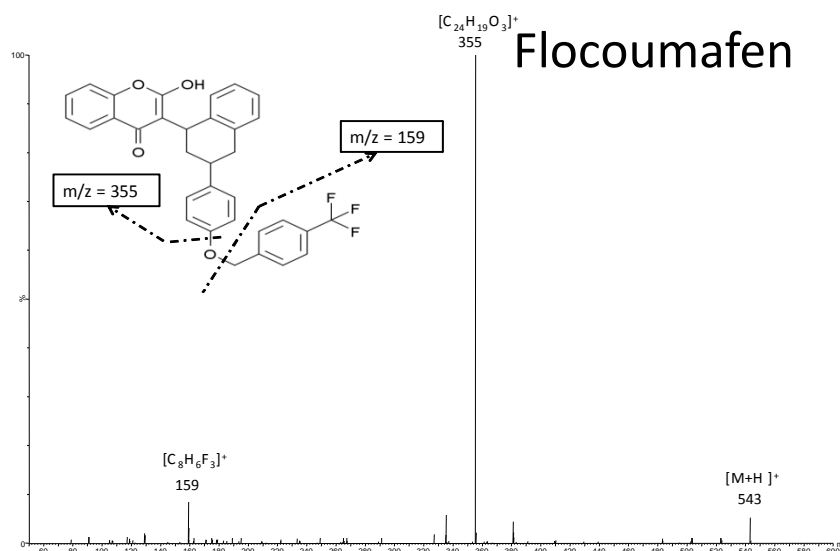
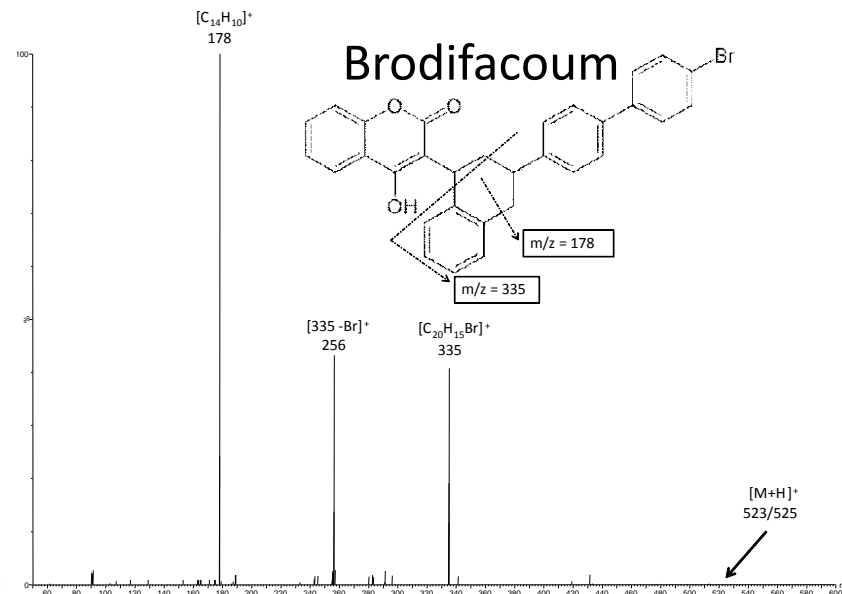
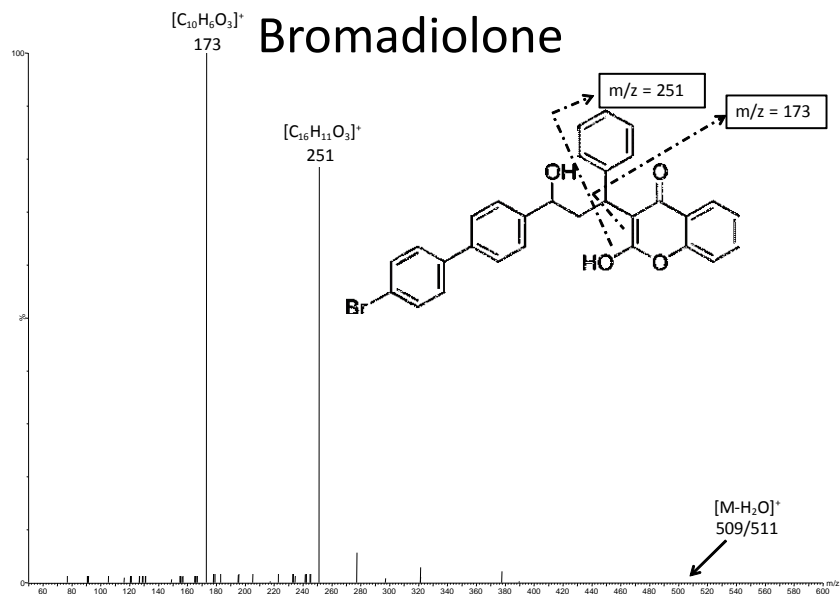
Reconstitution:

500 μ L
1:1 MeOH:H₂O HPLC
(5mM NH₄COOH)

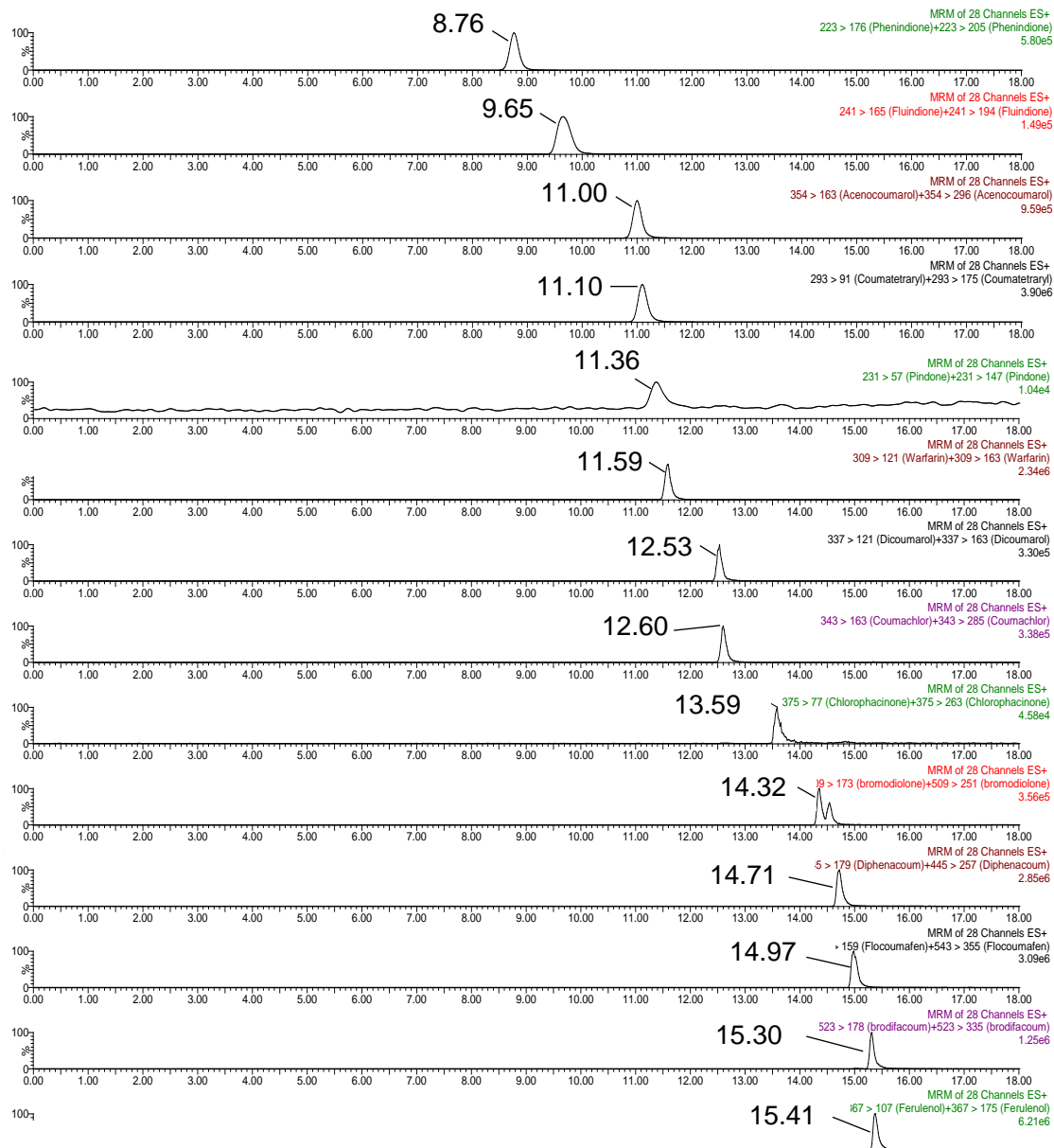


Mass spectral characterization (FIA)

SGARs. 4-hydroxicoumarin derivatives.

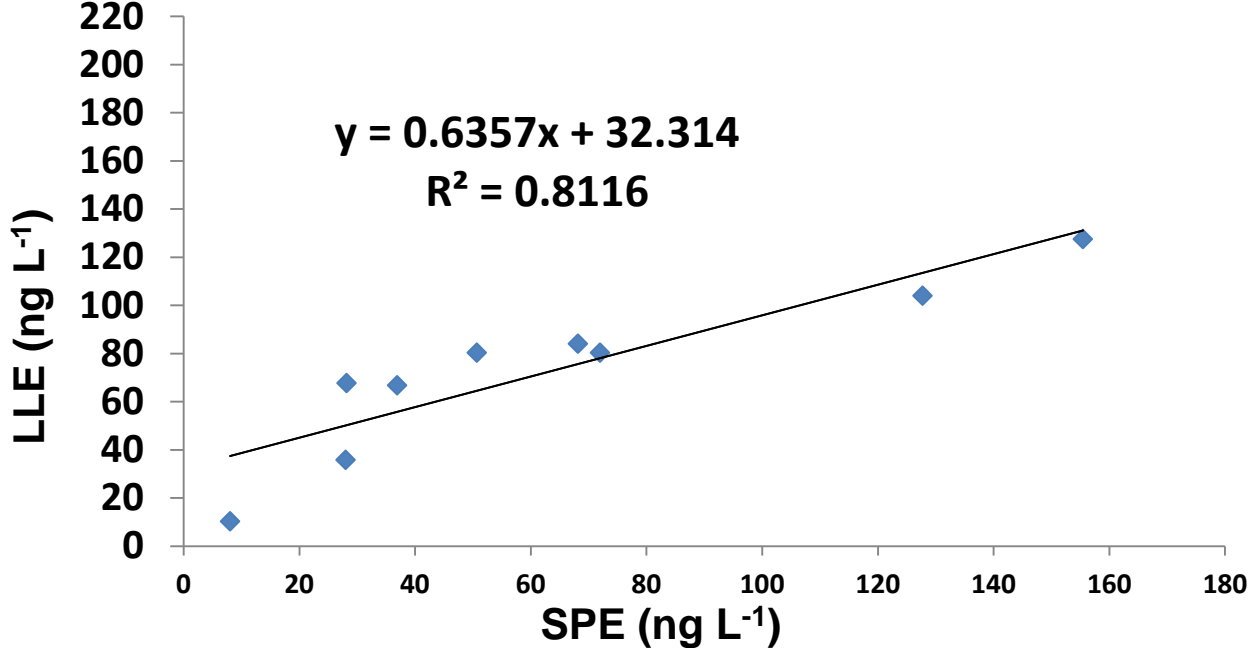


- **Column:** Zorbax Eclipse XDB-C18 (150x2.1 mm, 5 μm)
- **Gradient:** MeOH:HPLC water (5 mM NH₄COOH)
- **Flow:** 0.3 mL min⁻¹
- **Acquisition:** MRM

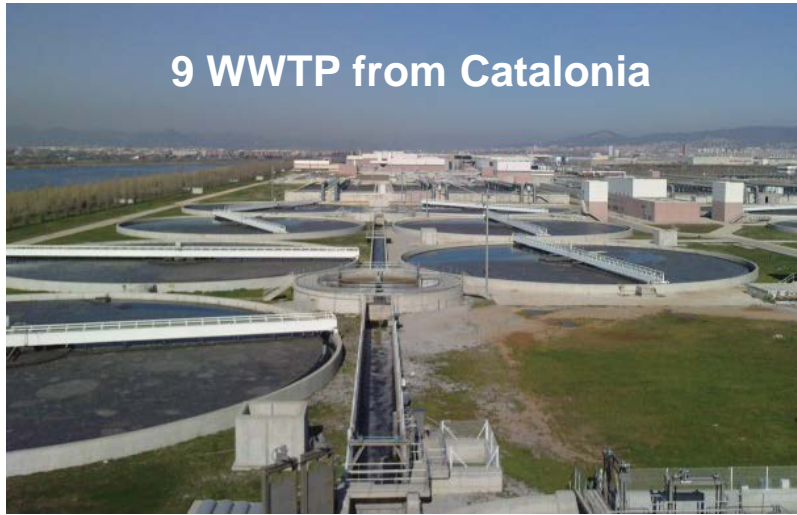


Method performance

Compounds	IDL (ng)	Repetitivity (0.25 ng μL^{-1})	Reproduc. (0.25 ng μL^{-1})	% R (SPE) $\pm\text{RSD}$, n=3		% R (LLE) $\pm\text{RSD}$, n=3	MDL (ng L^{-1})
				Milli-Q	WW	WW	
Fenindione	0.01	6.3	8.7	60 \pm 3*	58 \pm 4*	n.r.	13*
Fluindione	0.02	1.6	12.2	53 \pm 8*	48 \pm 6*	n.r.	11*
Acenocoumarol	0.01	2.0	12.0	71 \pm 3	92 \pm 2	105 \pm 15	0.34
Coumatetraryl	0.14	5.6	8.3	101 \pm 5	99 \pm 5	80 \pm 8	4.9
Pindone	3.88	20.2	21.3	93 \pm 8	109 \pm 15	n.r.	9.7
Warfarine	0.01	0.7	0.8	80 \pm 1	103 \pm 2	91 \pm 9	1.6
Dicoumarol	220						14
Chlorophacinor	200						20
Bromadioloni	180					2	5.1
Difenacoum	160					6	0.65
Flocoumafen	140					6	0.55
Brodifacoum	120					0	12
Ferulenol	100						16



2. Monitoring



Influent

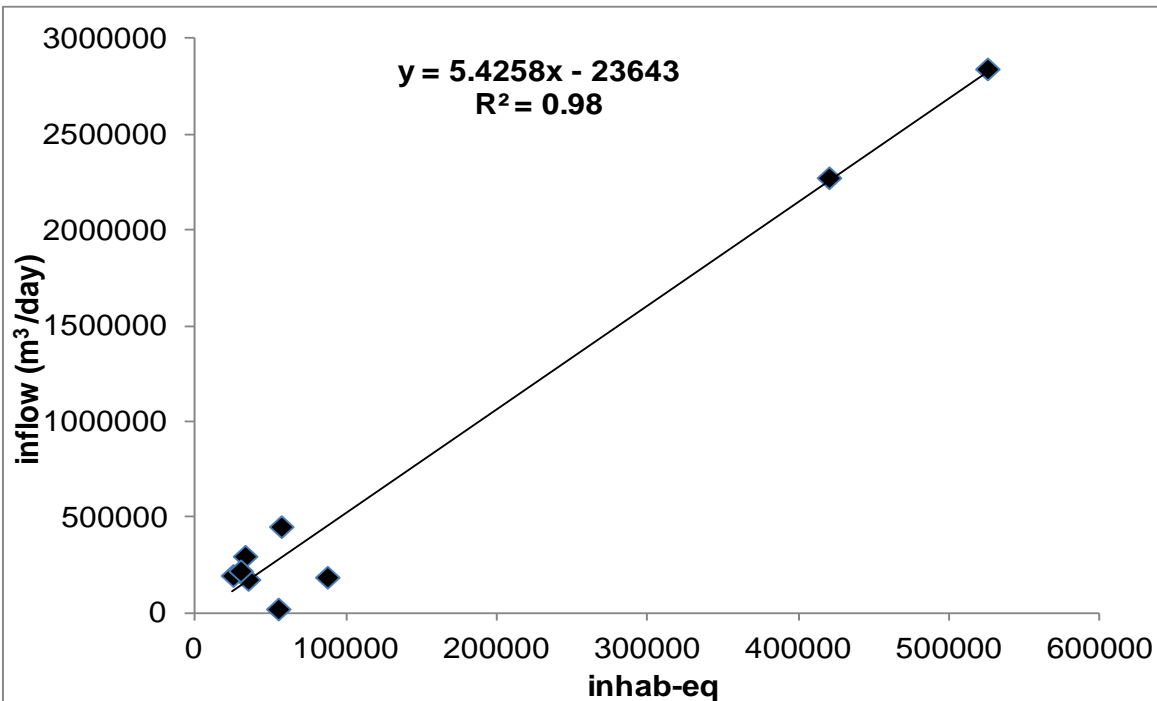


Biological reactor

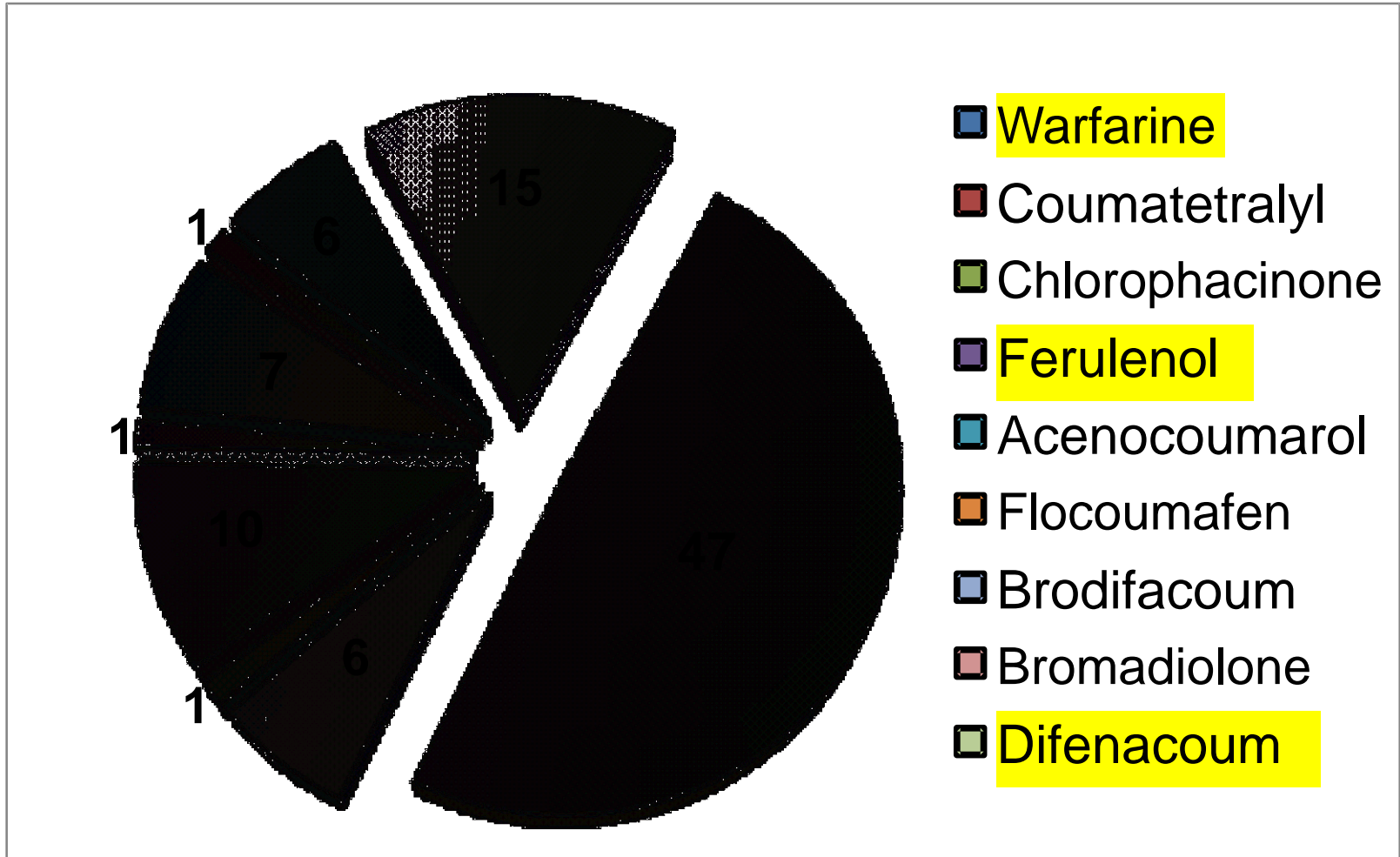


Effluent

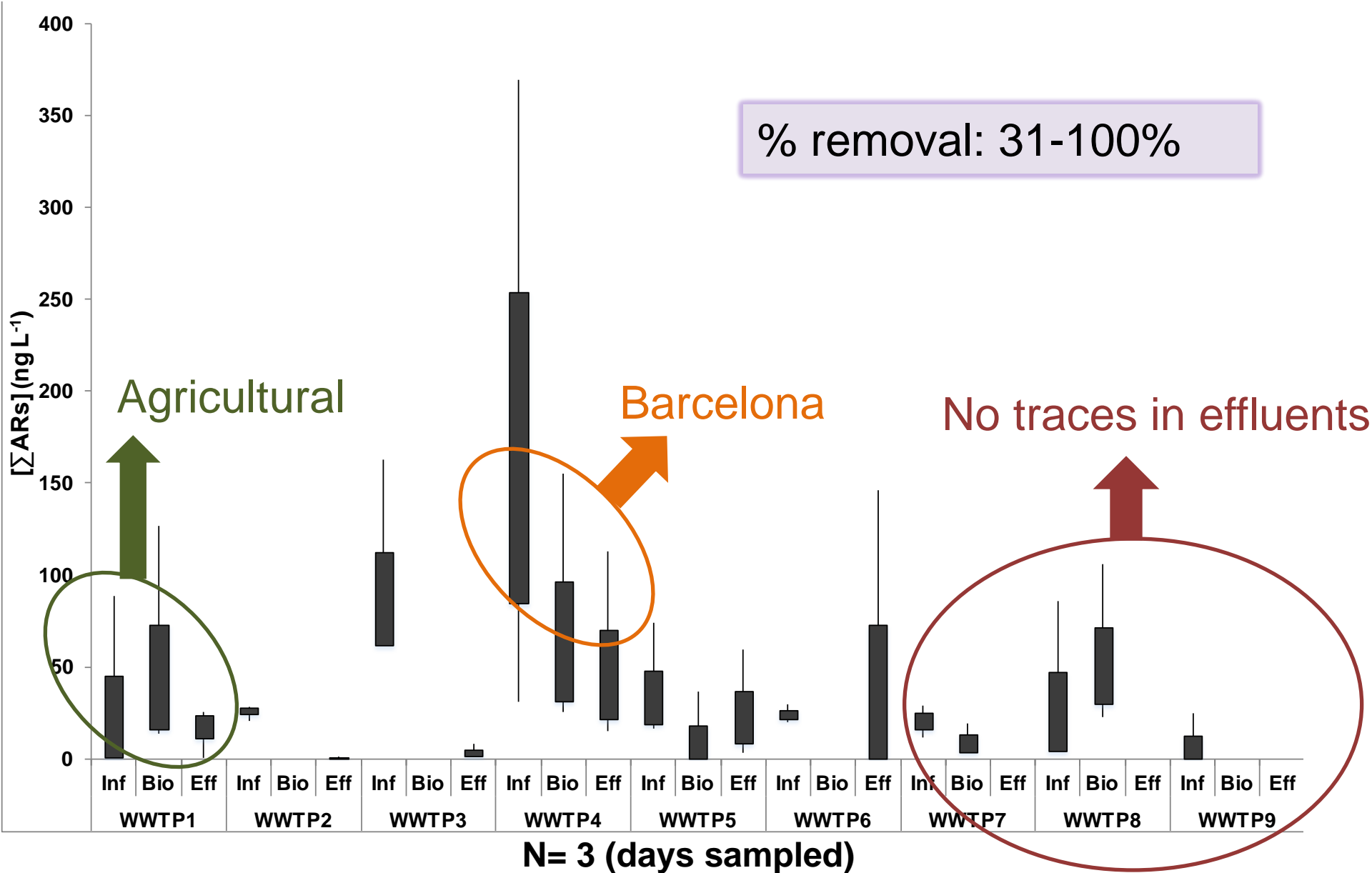
24h composite sampling



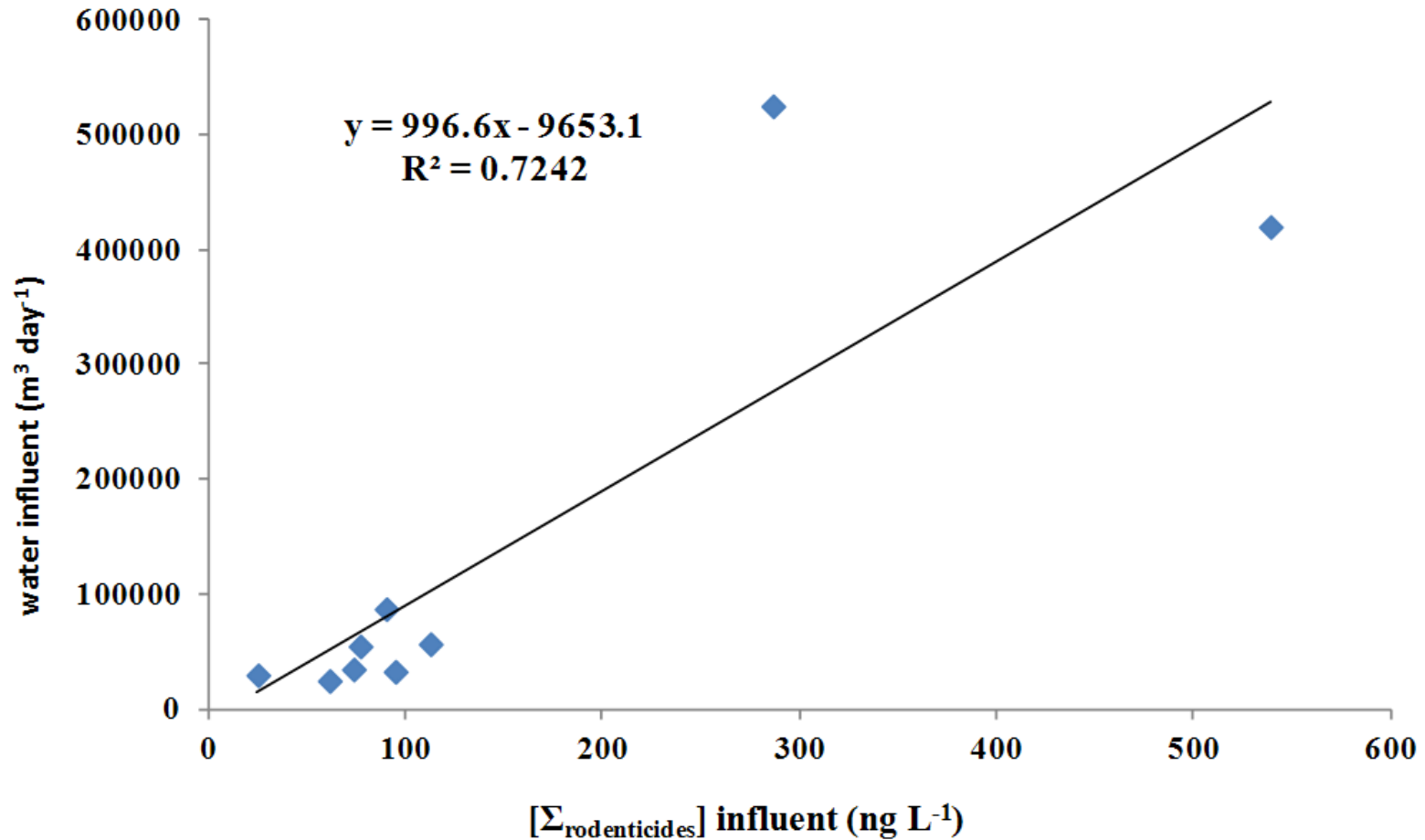
% compounds detected



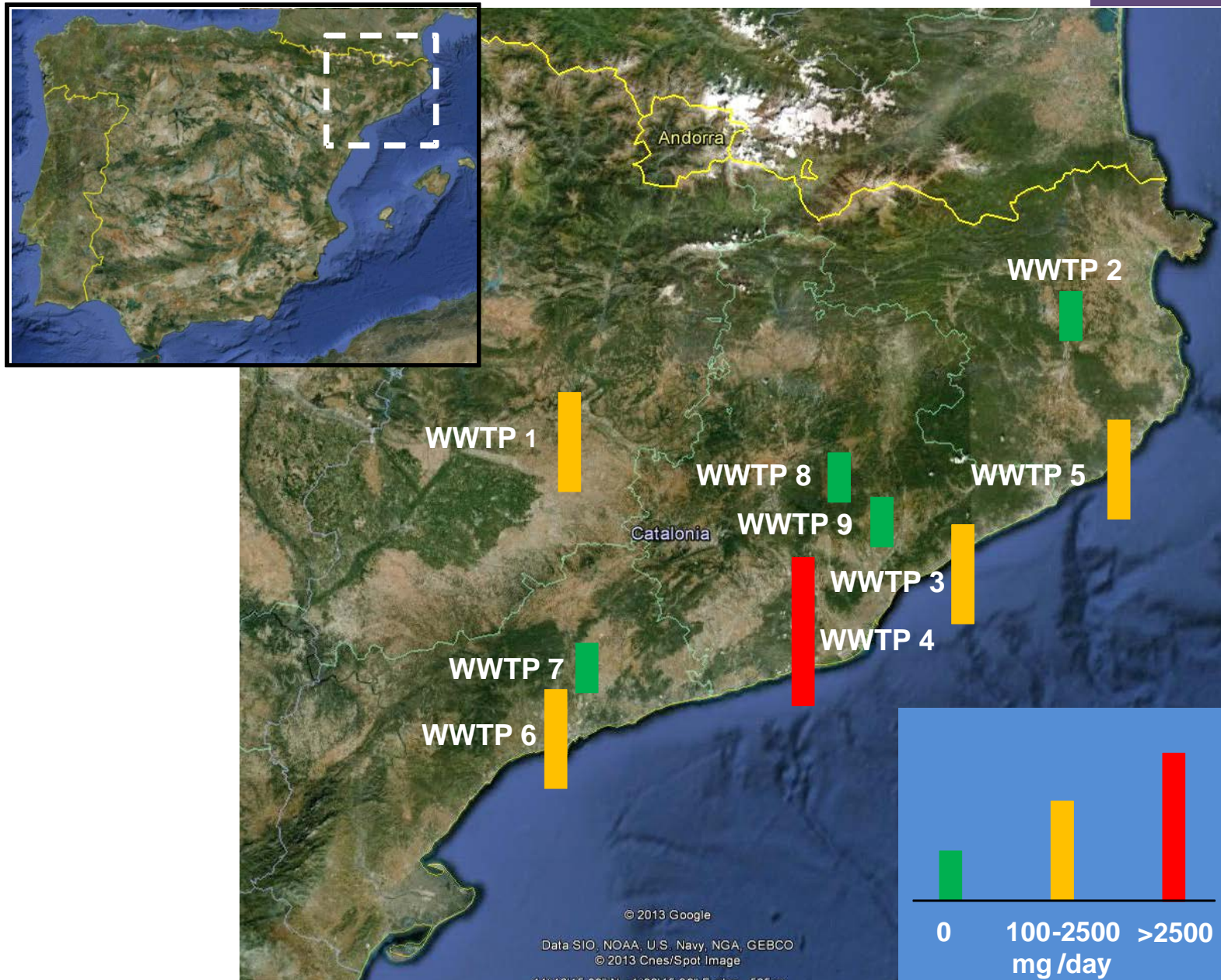
Rodenticides in wastewater



Water influent vs concentration



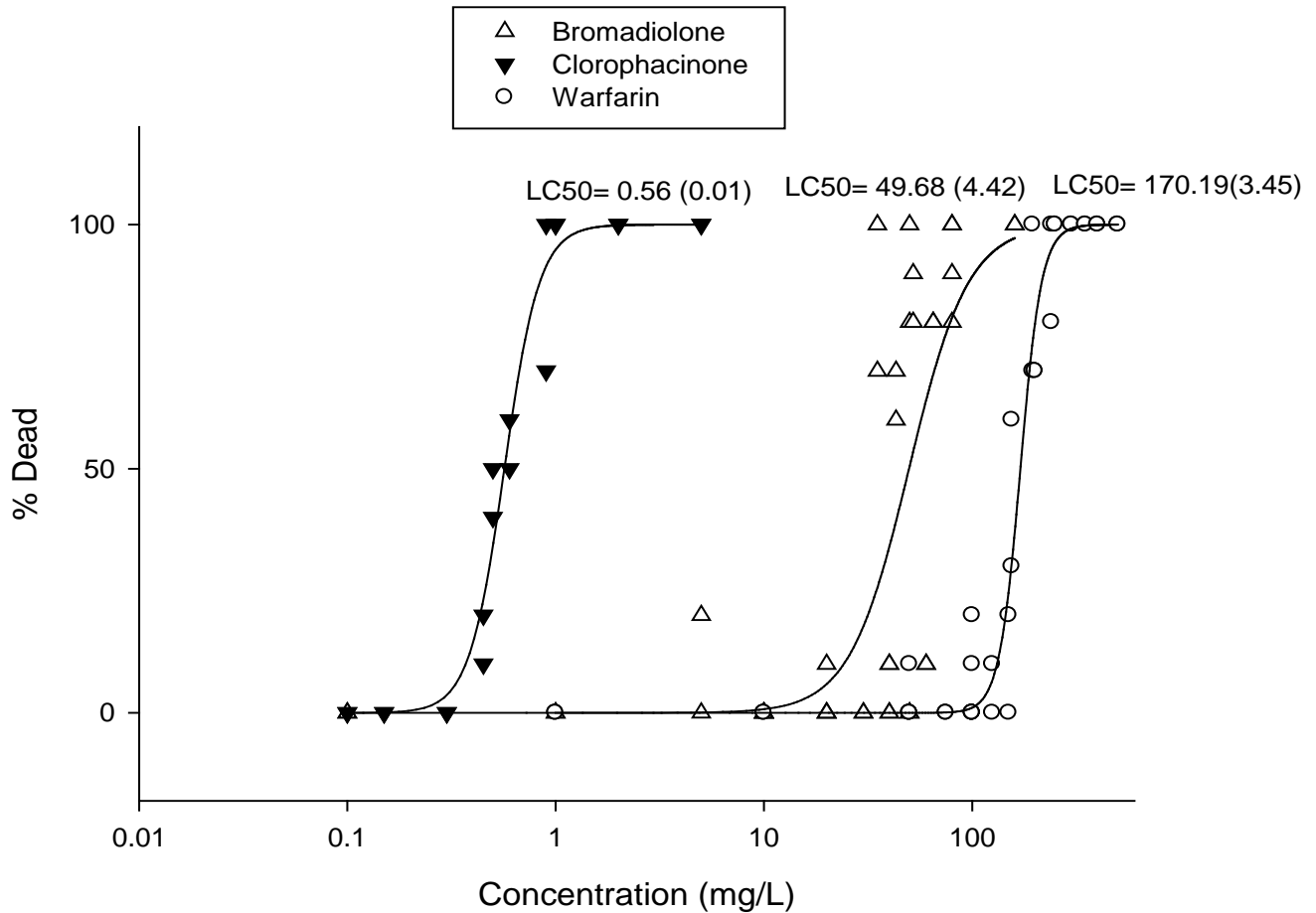
Discharge of rodenticides to receiving waters



3. Aquatic risk

OECD 202 Test Acute Immobilisation Test and Reproduction

Test (48 h)



All compounds detected at concentration \lll EC50

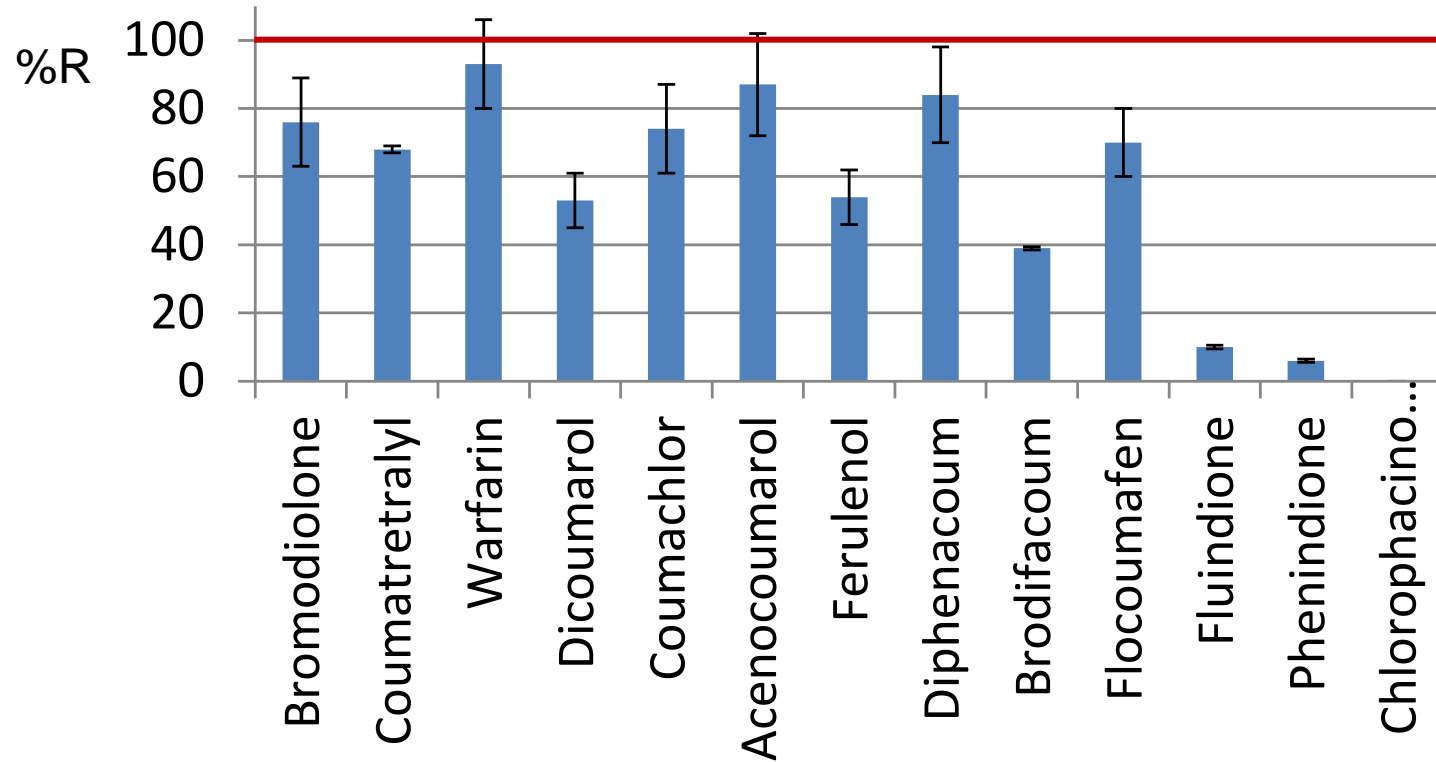
Fish toxicity

	mg/kg bw
Warfarin	730
Coumatretralyl	48
Dicoumarol	7.5
Bromadiolone	1.4
Chlorophacinone	0.35
Flocumafen	0.15
Difenacoum	0.064



Potential risk
for fish

4. Accumulation in sludge



	ng/g dw
Warfarin	0.6 - 112
Coumachlor	3 - 97
Ferulenol	1.4 - 2.9
Brodifacoum	3 - 1700



More rats than human beings!

Conclusions

- AG rodenticides are an emerging family of contaminants for which little information is available regarding the specific sources, levels in different types of waters and impact on the aquatic environment.
- AG rodenticides pose mammals and birds at high risk, specifically affecting protected species.

Needs:

- Environmental stability in water and soil
- Accumulation in agricultural soils
- Impact on wildlife inhabiting in agricultural areas

**Thank you
very much for
your attention**

Edifici
Francesc Camps

