

Los altos niveles de PCDD/Fs cerca de los sitios con residuos que contienen COP demuestran la necesidad de revisar los estándares actuales¹

Petrlik J^{1,2}, Katima JHY³, Bell L^{1,4}, Behnisch PA⁵, Wangkiat A⁶

¹IPEN, Gotemburgo, Suecia; ²Arnika, Delnicka 13, Praha 17000, República Checa, jindrich.petrlik@arnika.org; ³College of Engineering and Technology, Departamento de Ingeniería Química y Minería, Universidad de Dar es Salaam, 35091 Dar es Salaam, Tanzania, ⁴National Toxics Network, Perth, Australia; ⁵BioDetection Systems BV (BDS), Science Park 406, 1098XH, Ámsterdam, Países Bajos; ⁶College of Engineering, Rangsit University, 12000 Pathum Thani, Tailandia

Introducción: El caso del uso de cenizas volantes mixtas y cenizas de fondo del incinerador de residuos Byker (WI) para pavimentar senderos entre parcelas en Newcastle, Reino Unido, entre 1994 y 1999 condujo a una grave contaminación de aves de corral criadas en libertad por PCDD/Fs^{1,2}. También generó mayor concientización sobre el uso de residuos de WI contaminados por PCDD/Fs. Casos similares de “Kieselrot” en Alemania propiciaron el establecimiento de los primeros estándares para los límites de PCDD/Fs en el suelo³. Ambos casos demuestran los impactos del uso incontrolado de residuos que contienen niveles significativos de PCDD/Fs en escenarios con usos sensibles. Hoy en día generalmente se asume que, desde ese momento, la recurrencia de tales incidentes se evitaría con controles regulatorios más estrictos sobre los residuos. Sin embargo, la información recientemente obtenida sobre transferencias de residuos de WI objeta esta suposición. Entonces nos preguntamos: “¿Las medidas legislativas y reglamentarias actuales para controlar el movimiento de PCDD/Fs a través de transferencias de residuos son efectivas para prevenir incidentes de contaminación?”

En 2004 Arnika recabó información sobre las transferencias de residuos de WI en la República Checa. Estos datos indicaron que dos instalaciones principales mezclaban ceniza volante WI con otros residuos que luego se utilizaron como material de remediación en sitios de minería y procesamiento de mineral abandonados, ya sea sobre o bajo tierra. La mezcla se eliminó en el sitio de remediación (sitio I) o se transportó a otras ubicaciones (sitio II). Los PCDD/Fs y otros químicos tóxicos contenidos en la ceniza volante WI pueden filtrarse constantemente del residuo que contamina el medioambiente de los sitios de reprocesamiento y eliminación. En Tailandia y China también observamos que la ceniza volante WI se almacenaba durante largos períodos junto a plantas de incineración de residuos municipales (MWI), y que el viento y el agua movilizaban pequeñas partículas de ceniza que contaminaban el medio ambiente local.

Materiales y Métodos: Se llevaron a cabo muestreos de suelo, polvo, sedimentos, peces, mariscos, cangrejos y/o huevos de gallinas de corral criadas en libertad dentro y alrededor de los sitios seleccionados donde se manejó y/o almacenó la ceniza volante WI durante períodos prolongados con el fin de evaluar la contaminación por PCDD/Fs y PCB similares a las dioxinas (dl-PCB) usando bioensayos o análisis instrumental.

Bioensayo: Todas las muestras recolectadas entre 2005 y 2012 se analizaron en BDS para actividad similar a la dioxina (DL) de acuerdo con los procedimientos estándar de DR CALUX®⁴ que, en otras partes, se

¹ Trabajo a presentar en el 38º Simposio Internacional sobre COPs Halogenados y 10º Taller internacional sobre PCB, del 26 al 31 de Agosto en Cracovia, Polonia, <http://dioxin2018.org>

ha descrito en detalle⁵. En resumen, las células H4IIE transfectadas establemente con un constructo de gen reportero luciferasa controlado por AhR, se cultivaron en un medio de cultivo α -MEM suplementado con FCS al 10% (v/v) en condiciones estándar (37 °C, 5% de CO₂, 100% de humedad). Las células se expusieron por triplicado en placas de microtitulación de 96 pocillos que contenían el intervalo de calibración estándar de 2,3,7,8-TCDD, un DMSO en blanco. Después de un periodo de incubación de 24 horas, las células se lisaron. Se añadió una solución que contenía luciferina y se midió la luminiscencia usando un luminómetro (Berthold Centro XS3). Los resultados se expresan en equivalentes tóxicos bioanalíticos (BEQ).

Análisis instrumental: Todas las muestras del sitio I recolectadas en el año 2004 y de todos los sitios en este estudio recolectados después del año 2012 fueron analizadas por GC/HRMS en laboratorios acreditados ISO 17025 con una resolución > 10,000 usando estándares marcados con isótopos ¹³C. Análisis PCDD/F y dl-PCB. El análisis de PCDD/F y dl-PCB siguió los métodos de análisis de la Unión Europea para el control de los niveles de PCDD/Fs y dl-PCB para los niveles en ciertos productos alimenticios en el Reglamento (CE) no. 252/2012 de la Comisión⁶.

Resultados y Discusión: Reino Unido, Bishop's Cleeve: Hay un vertedero monofill de residuos peligrosos en Bishop's Cleeve, donde las cenizas WI de control de contaminación del aire (APC) son 'tratadas' en el sitio al mezclarlas con lixiviados y desechadas para abrir las células. La exposición fuera del sitio puede ocurrir por inhalación de residuos de APC en el aire o por exposición indirecta en algún punto distante del sitio de desecho. En 2010 y 2011 en el área de Wingmoor Farm se tomaron tres muestras agrupadas de huevos de pollos y de patos criados en libertad. En dos de ellos se midieron niveles significativamente altos de 21 y 55 BEQ, respectivamente, superando el estándar de la UE para PCDD/Fs + dl-PCB por cuatro y once veces, respectivamente. La tercera muestra estuvo por debajo del estándar de la UE con un nivel de 1.8 BEQ. Estos resultados han demostrado la contaminación del área que rodea la instalación que trata los residuos de WI APC a lo largo del Reino Unido. Los niveles de PCDD/Fs en el polvo en el aire midieron entre 2-2,335 pg EQT²/g dm en Wingmoor Farm, Bishop's Cleeve en octubre-noviembre de 2010, con base en el Informe Analítico de la Agencia de Medioambiente⁷.

República Checa, reprocesamiento de residuos y productos del sitio de desecho de residuos mixtos I: Se tomaron muestras de sedimentos alrededor del área de minería subterránea donde se ubican las instalaciones para la mezcla de residuos. Las muestras se tomaron aguas arriba y aguas abajo del área en 2004. Los PCDD/Fs en la muestra aguas arriba midieron 2.8 pg I-EQT/g dm mientras que una muestra aguas abajo y una muestra de salida de mina midieron 10 y 4.2 pg I-EQT/g dm PCDD/Fs respectivamente. El examen de bioensayo para la toxicidad DL realizado para las muestras de sedimentos del estanque de relaves y la salida de la mina subterránea remediada en 2011 han mostrado niveles de 21 y 29 BEQ, respectivamente. Para compararse: en el sedimento de una zona industrial de la República Checa, se midió el nivel de 5.6 BEQs. Los resultados de las muestras analizadas del sitio I muestran aumento de dioxinas en el medioambiente local debido al procesamiento de residuos. Se midieron PCDD/Fs en la mezcla de residuos de la instalación a un nivel de 391 pg I-EQT/ g d.m.⁸

República Checa, sitio de reprocesamiento de residuos II: En esta ubicación hay una planta de reprocesamiento que gestiona diferentes residuos sólidos y sedimento fangoso, incluidas cenizas volantes, de varios incineradores de residuos. Se tomaron muestras de sedimentos adyacentes a la instalación repetidamente en 2015 y 2016. Los resultados de sus análisis para PCDD/Fs + dl-PCB se

² Si no se indica lo contrario, los niveles de PCDD/Fs y dl-PCB en este artículo se expresan en WHO₂₀₀₅-EQT, abreviado en EQT.

resumen en la Tabla 1. Los resultados de sedimentos demuestran la influencia del reprocesamiento de residuos con altos volúmenes de PCDD/Fs en el medioambiente alrededor. Las muestras más cercanas al sitio tienen la mayor contaminación, mientras que los niveles en los sedimentos del arroyo aguas abajo son más de 10 veces más altas que los observados en el sitio de referencia limpio en la República Checa.

Tabla 1. PCDD/Fs y dl-PCB medidos en sedimentos alrededor del sitio II en pg WHO-EQT/g dm

Sitio de muestreo	Estanque y humedal influenciado por la planta	Arroyo corriente abajo	Arroyo (sin conexión directa con el estanque de retención)	Niveles de fondo (Rep. Checa) ⁹
PCDD/Fs	259 - 289	19 - 48	4 - 13	1.4
PCDD/Fs + dl-PCBs	279 - 301	22 - 61	5 - 17	1.6

La concentración de PCDD/F en las cenizas volantes procesadas de la WI municipal y la WI peligrosa variaron entre 324-2200 pg I-EQT/g dm y 15,000-100,000 pg I-EQT/g dm, respectivamente. El polvo de los herrajes procesados en la instalación midió 3,763 pg I-EQT/g dm.

Tailandia, incinerador de residuos de Phuket: Las cenizas volantes de este WI municipal se almacenaron en el área entre el edificio y una zona adyacente de manglares durante mucho tiempo antes de 2011. El sitio fue investigado por la EPA de Suecia¹⁰ y el equipo Arnika/EARTH¹¹. PCDD/Fs + dl-PCB en cenizas volantes se midieron a niveles de 3,300-8,300 pg EQT/g dm. El nivel de PCDD/Fs + dl-PCB observado en los sedimentos en el lago con depósitos de cenizas fue de 2,800 pg EQT/g dm. El análisis de bioensayo de los sedimentos del bosque de manglar ha mostrado un nivel de 24 pg de BEQs/g dm, que es seis veces mayor que la concentración máxima en los sedimentos del área industrial de Tha Tum. En Tha Tum se encontraron recientemente niveles de 0.27 - 3.8 pg EQT/g dm¹².

Las muestras de peces del área del incinerador contenían de 1.2 a 5.6 pg de EQT/g de grasa¹⁰, mientras que el análisis de bioensayo de peces del área del bosque de manglar dio como resultado 42.5 pg de BEQ/g de grasa. El cangrejo de fango, la ostra y los mariscos del bosque de manglar también se analizaron mediante bioensayo y se observaron niveles de 43.6, 34.6 respectivas 3.0 pg de BEQ/g de grasa. PCDD/Fs + dl-PCB en peces de la localidad de Chanthaburi tuvieron <LOD - 0.01 pg EQT/g de grasa. Los huevos de aves paseriformes recolectados cerca del sitio del incinerador de residuos midieron 6.1 pg BEQ/g de grasa, excediendo el valor límite EU 5 pg TEQ/g grasa para huevos, y el nivel de referencia de 0.08 pg TEQ / g grasa 13 para huevos tailandeses respectivamente.

Los niveles de PCDD/Fs + dl-PCB observados en la biota y los sedimentos alrededor del almacenamiento de cenizas volantes en Phuket muestran niveles significativamente más altos que los observados en sitios de fondo o incluso industriales en Tailandia.

China, incinerador municipal de residuos en Wuhan: Se tomaron muestras de huevos de dos granjas de pollos privadas en las cercanías de un incinerador en Guoding Shan en Wuhan. El primero (sitio A) estaba a 0.3 km al suroeste del incinerador y el segundo (sitio B) estaba 1 km al noroeste del incinerador. La prueba de bioensayo en huevos del sitio B fue de 8,8 pg de BEQ/g de grasa. El análisis instrumental de la misma muestra mostró niveles de 13.3 pg de EQT/g de grasa para la suma de PCDD/F y dl-PCB, con una contribución importante de PCDD/F con 8.6 pg de EQT/g de grasa en los huevos del sitio B. El BEQ en los huevos del sitio A fue de 35 pg de BEQ/g de grasa y el análisis instrumental reportó 16 pg de EQT/g de grasa para la suma de PCDD/F y dl-PCB, con contribuciones importantes de PCDD/F

con 12.2 pg de EQT/g de grasa. Los PBDD/Fs también se encontraron en estos huevos a un nivel alto de 29 pg EQT/g de grasa. Las cenizas volantes almacenadas durante mucho tiempo en el área del MWI¹⁴ podrían contribuir significativamente a la contaminación de los huevos por las dioxinas tanto cloradas como bromadas. Un nivel de 779 pg EQT/g dm. PCDD/Fs se midió en una muestra de cenizas volantes de Wuhan MWI en 2015.

La información de los sitios estudiados es importante para establecer la posible exposición a PCDD/Fs y dl-PCB a partir de residuos que contienen estos químicos en ciertos niveles y para una definición de límites efectivos para su contenido en residuos. La limitación de los contaminantes orgánicos persistentes en los residuos y su posterior gestión son objetivos clave tanto de los Convenios de Estocolmo como de Basilea. Las posibles vías de exposición de los *residuos contaminados con COP (PCDD/Fs, DL PCB) -polvo/suelo/sedimento - biota (aves de corral, aves, peces)* se demuestran claramente en los casos que se describen aquí. Recolectamos algunos estudios de casos similares descritos en la literatura y los resumimos en la Tabla 2, además de los analizados y descritos en este estudio.

Tabla 2. Resumen de los niveles de PCDD/Fs y/o BEQ observados en diferentes sitios afectados por cenizas volantes y otros residuos contaminados por PCDD/Fs descritos en este estudio o en la literatura

	Año(s) de muestreo	Cenizas volantes (residuos)	Impacto directo del suelo / sedimento	Suelo / sed. referencia	Huevos	Huevos - referencia ¹
Unidades		pg ETQ/g dm			pg ETQ/g grasa	
Tailandia (WI Phuket)	2010 - 2011	3,200 - 8,000	2,700**	na	6.1*	0.08 ¹³
China (WI Wuhan)	2014 - 2015	779	na	na	12.2	0.2 ¹⁵
RU (Bishops Cleeve)	2010 - 2011	2,500	6.5 - 11*	0.05 - 1.2	1.8; 21; 55*	0.2 ¹
RU (Newcastle) ^{1,2}	2000	20 - 9,500	7 - 292	na	0.4 - 56	0.2 ¹
Perú (Zapallal) ¹⁰	2010	50 - 12,000	5 - 11	0.05 - 1.2	3.4 - 4.4	0.12 ¹⁰
Taiwán (evento huevos) ¹⁶	2005	Na	na	na	32.6	0.274 ¹⁷
Polonia (gallinero) ¹⁸	2015	3,922	16 - 47	0.1 - 0.8	12.5 - 29.3	0.44 ¹⁸

Notas: * BEQ (toxicidad total similar a la dioxina), ** sedimento, na - no disponible

En varios casos demostrados, el procesamiento/eliminación de residuos que contienen PCDD/Fs entre 20 y 12,000 pg EQT/g propició la contaminación de la cadena alimenticia (huevos o carne de ave) hasta niveles > 20 veces más altos que el límite sugerido por la UE para PCDD/Fs en alimentos (2.5 pg EQT/g de grasa)¹⁹. Los niveles de los sitios de referencia (niveles de fondo) en huevos de gallinas criadas en libertad se excedieron hasta 280 veces.

Un estudio de la EPA de Suecia demostró que los niveles de PCDD/Fs de 30 pg de EQT/g de grasa en un huevo se excederán a concentraciones de suelo de aproximadamente 4 a 75 ng de EQT/kg d.m. Por lo tanto, el nivel máximo europeo de 2,5 pg EQT/g de PCDD/F en grasa¹⁹ puede excederse en niveles que son diez veces más bajos (es decir, 0,4 y 7 ng EQT/kg d.m.). Basándonos en el nivel superior del rango presentado en el estudio de la EPA de Suecia y ejemplos de un escenario con residuos de madera contaminados,¹⁰ se puede concluir que la aplicación de cenizas volantes y otros desechos que contengan niveles de dioxina mayores a 0.05 ppb en aplicaciones terrestres puede conducir a una contaminación inaceptable de la cadena alimentaria local. En otros estudios, niveles incluso más bajos de dioxinas en los suelos provocaron la contaminación de los huevos de gallinas criadas en libertad que excedían el estándar de la UE para alimentos^{20,21}. Los huevos de gallinas criadas en libertad se pueden ver afectados en niveles críticos y, en algunos casos, revelan un excedente de más de 20 veces de los límites actuales de la UE. Los alimentos producidos localmente son de gran importancia en los países en desarrollo y en

las zonas rurales de los países desarrollados, por lo que este escenario de exposición es especialmente preocupante.

Además, el último incidente importante de contaminación por dioxinas en Alemania fue causado por el uso incontrolado de los residuos de la producción de biodiesel que contenían 123 pg de EQT/g PCDD/Fs²² para la producción de piensos que muestra claramente que los límites legislativos existentes para el contenido de PCDD / Fs en los residuos no son lo suficientemente estrictos.

Alcance del problema: Los estudios de casos descritos anteriormente demuestran la situación en varios sitios en diferentes países; sin embargo, desde el punto de vista global (Convenio de Estocolmo) es importante examinar cómo la mayor parte de las emisiones/transferencias totales de PCDD/Fs pueden ser abordadas por una gestión mejorada de los residuos de WI.

Pudimos estimar la cantidad total de PCDD/Fs en los residuos aceptados en una instalación dentro de uno de los sitios en la República Checa, ya que tenemos estadísticas de este sitio de 2014-2015. En este periodo de dos años, las cantidades estimadas de insumos de PCDD/F en la instalación fueron de aproximadamente 33 g de EQT (en cenizas volantes de incineración de residuos y polvo de la industria metalúrgica). Se notificaron 74 y 51 g de EQT en el RETC de República Checa como emisiones (transferencias) a transferencias de residuos, de las cuales aproximadamente 25 g de EQT/por año estaban en residuos de WI²³. Esta comparación demuestra la fiabilidad de los datos en el sistema de RETC checo que requiere que las empresas informen detalles químicamente específicos sobre las transferencias de residuos.

Las emisiones mundiales totales de dioxinas se calcularon recientemente a un nivel de 100 kg de EQT/por año²⁴. Esta estimación incorpora un cálculo anterior para 86 países²⁵ basado en sus inventarios. Se demostró que los inventarios estaban incompletos debido a la falta de datos sobre sus emisiones de PCDD/Fs en los residuos, incluidos los países con grandes capacidades de WI (por ejemplo, China, Alemania y Japón). La estimación de las emisiones anuales de PCDD/Fs en los residuos WI está en el rango de 7-10 kg TEQ/por año²⁶. Podemos ver que abordar los PCDD/Fs en residuos de WI, residuos de APC en particular, ayuda a resolver un flujo significativo de PCDD/Fs basado globalmente en estas estimaciones.

Conclusiones y recomendaciones: Todos los casos descritos demuestran que los residuos que contienen PCDD/Fs por debajo del límite provisional de COP establecido (NBCC) de 15 ppb (15,000 pg EQT/g) pueden propiciar una contaminación significativa cerca de los sitios donde los residuos se reprocesan o desechan de una manera que no destruya ni transforme de forma irreversible las PCDD/Fs o dl-PCB contenidas en los residuos, tal como lo exige el Artículo 6 del Convenio de Estocolmo. Incluso los residuos superiores a ~ 0.02 / 0.05 ppb pueden contaminar el suelo si se usan en la superficie sin ningún tratamiento. Basándonos en los hallazgos de este y otros estudios, recomendamos establecer un nuevo límite (NBCC) para PCDD/Fs en residuos a 1 ppb, y limitar el uso de residuos que contienen PCDD/Fs + dl-PCB por encima de 0.05 ppb en la superficie de suelos sin pretratamiento.

Durante la recopilación de datos para el cálculo del volumen total de PCDD/Fs contenidos en los residuos afectados (cenizas volantes y residuos de APC de WI en particular), encontramos que esta información no está disponible en muchos países ni se monitorea de ninguna manera. También notamos que los informes químicamente específicos sobre los COP (PCDD/F en nuestro caso) en los residuos en el RETC son una herramienta muy apropiada para llenar este vacío.

La mejor solución es evitar la formación de PCDD/F en los residuos mediante la sustitución de materiales y cambiar los procesos tecnológicos y las prácticas de gestión de residuos mediante la promoción de tecnologías que no creen COPs producidos de manera no intencional como se sugiere en el Artículo 5 y el Anexo C del Convenio de Estocolmo.

Agradecimientos: Nos gustaría agradecer el apoyo financiero del Gobierno de Suecia que ha hecho posible el análisis químico y la preparación del informe a través de la subvención al IPEN. Parte de los análisis de las muestras procedentes de China se llevaron a cabo dentro de un proyecto financiado por el Programa de Actores No Estatales de Ayuda de la UE en China y por el Fondo Global Greengrants.

Referencias:

- ¹Pless-Mullooli T, et al. (2001); *Organohalogen Compounds* 51: 48-52
- ²Watson A (2001); *PCDD/PCDF and Heavy Metals in Soil and Egg samples related to the Byker incinerator*
- ³Fiedler H, et al. (1995); *Journal of Hazardous Materials* 1995. 43, 217-27
- ⁴Besselink H JA, Pijnappels M, Swinkels A, Brouwer B (2004); *Organohalogen Compounds*. 66, 677-81
- ⁵Reglamento de la Comisión Europea (UE) No. 252/2012 del 21 de marzo de 2012 (OJ L 84, 23.3.2012, p. 1-22)
- ⁷EA (2011); *Analytical Report. Report ID - 153799 - 1*. National Laboratory Service, Environment Agency. p. 16
- ⁸TAZUS (2010); *Certifikát č. 070 - 03970. (Certificate No. 070 - 03970 for product)*
- ⁹Holoubek I, et al. (2003); *Organohalogen Compounds* 62: 101-3
- ¹⁰EPA de Suecia (2011); *Low POP Content Limit of PCDD/F in Waste. Evaluation of human health risks.*, p. 145.
- ¹¹Petrlik J (2011); *Report about sampling and monitoring in the surrounding of WI in Phuket*. EARTH/ Arnika/IPEN
- ¹²Mach V, Teebthaisong A, Ritthichat A (2017); *POPs in Four Thai Hotspot Areas*, Arnika, EARTH: Prague
- ¹³Petrlik J, Teebthaisong A, Ritthichat A (2017); *Chicken Eggs as an Indicator of POPs in Thailand*. Arnika
- ¹⁴Zhang D, et al. (2015); *Energies* 8(12): p. 12422
- ¹⁵Petrlik J, (2015); *POPs in Chicken Eggs from Hot Spots in China*. IPEN, p. 25
- ¹⁶The Epoch Times (2017); *Taiwan EPA announced the results of cross-border investigation*. 2005 17-12-2005
- ¹⁷Hsu JF, Chen C, Liao PC (2010); *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(13): 7708-14
- ¹⁸Piskorska-Pliszczynska J, et al. (2016); *Environmental Pollution* 208, Part B: 404-12
- ¹⁹Reglamento de la Comisión Europea (UE) No. 1881/2006 of 19/12/2006. OJL 2006R1881-EN-01.04.2016-020.001:1-40
- ²⁰Pirard C, et al. (2004); *Organohalogen Compounds*, 66, 2085-90
- ²¹DiGangi J, Petrlik J (2005); *The Egg Report*. <http://english.arnika.org/publications/the-egg-report>
- ²²Weber R, Watson A (2011); *Organohalogen Compounds* 73: 400-3
- ²³MŽP (2017); *Integrovaný registr znečišťování*. 30-09-2017 [15-04-2018]; Available from: <http://www.irz.cz>
- ²⁴Wang B. et al. (2016); *Chemosphere* 151: 303-9
- ²⁵EEC of SC (2016); *Analysis of the information on releases of unintentional POPs (Art. 5) of the Stockholm Convention*. EG del Convenio de Estocolmo sobre Directrices y herramientas BAT/BEP, Bratislava
- ²⁶Petrlik J, Bell, L (2017); *Toxic Ash Poisons Our Food Chain*. p. 108