



ÍNDICE

PARTE I. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS COPs.....	1
I.1. INTRODUCCIÓN	3
I.2. COMPORTAMIENTO Y DESTINO EN EL MEDIO AMBIENTE.....	4
I.3. QUÍMICA.....	7
I.4. TOXICOLOGÍA	7
I.4.1. Medio ambiente	7
I.4.2. Salud humana	9
I.5. DESCRIPCIÓN DE LOS DIVERSOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES	11
 PARTE II. PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y PCBs EN LA REGIÓN DE MURCIA	 49
II.1. SITUACIÓN ACTUAL EN LA REGIÓN DE MURCIA EN CUANTO A LA GENERACIÓN, UTILIZACIÓN, ALMACENAMIENTO Y EMISIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS.....	51
II.1.1. Empleo de plaguicidas COPs en la Región de Murcia y situación legal en España	51
II.1.2. Situación general en los Países Mediterráneos. Producción actual y almacenamiento	53
II.1.3. Puntos de almacenamiento de plaguicidas organoclorados en la Región de Murcia	54
II.2. SITUACIÓN ACTUAL EN LA REGIÓN DE MURCIA EN CUANTO A LA GENERACIÓN, UTILIZACIÓN, ALMACENAMIENTO Y EMISIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs).....	55
II.2.1. Empleo de PCBs en la Región de Murcia y situación legal en España	55
II.2.2. Situación general en los Países Mediterráneos. Producción actual y almacenamiento	58
II.2.3. Puntos de almacenamiento en la Región de Murcia	58
REFERENCIAS	63
 PARTE III. DIOXINAS Y FURANOS EN LA REGIÓN DE MURCIA	 73
III.1. INVENTARIOS, OBJETIVOS, METODOLOGÍA Y MEDIOS RECEPTORES.....	75
III.1.1. Inventarios internacionales de dioxinas.....	75
III.1.2. Objetivos del presente estudio	76
III.1.3. Medios receptores de descarga de dioxinas	78

<i>III.2. METODOLOGÍA DEL INVENTARIO</i>	<i>83</i>
<i>III.3. DIOXINAS EN LA REGIÓN DE MURCIA</i>	<i>86</i>
<i>III.3.1. Sectores poco relevantes en la Región de Murcia.....</i>	<i>86</i>
<i>III.3.2. Sectores relevantes en Murcia. Medidas a tomar</i>	<i>105</i>
<i>III.4. CONVENIO DE ESTOCOLMO. LUCHA CONTRA LOS COPS.....</i>	<i>110</i>
<i>REFERENCIAS</i>	<i>113</i>

***COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES.
CONOCIMIENTOS BÁSICOS.***

PRÓLOGO

El Consejo de Administración del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), en su noveno período de sesiones, celebrado en mayo de 1995, aprobó la Decisión 18/32 relativa a los contaminantes orgánicos persistentes. En ella se invita al Programa Interinstitucional para la Gestión Racional de las Sustancias Químicas (IOMC) a que, en colaboración con el Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (IPCS) y el Foro Intergubernamental sobre Seguridad Química (IFCS), lleve a cabo un proceso de evaluación relativo a los contaminantes orgánicos persistentes. Este proceso comenzó con 12 compuestos específicos¹(conocidos como la **"docena sucia"**, objeto del presente estudio) y debería refundir la información existente sobre la química y la toxicología pertinentes, el transporte y la eliminación, así como la disponibilidad y los costos de los productos sustitutivos de estas sustancias. En él se evaluarían también estrategias para una respuesta realista, políticas y mecanismos para reducir o eliminar las emisiones, los vertidos y otras pérdidas de estas sustancias. Esta información serviría de base al IFCS a la hora de formular recomendaciones sobre posibles medidas internacionales que se examinarían en el período de sesiones del Consejo de Administración del PNUMA y en la Asamblea Mundial de la Salud de 1997. En febrero de 1997, el PNUMA pidió que se convocase un Comité Intergubernamental de Negociación con el mandato de elaborar un instrumento internacional jurídicamente vinculante para la aplicación de medidas internacionales respecto de ciertos contaminantes orgánicos persistentes. Los primeros COPs que debían eliminarse era los conocidos como la docena sucia. Se han celebrado desde entonces cinco Comités Intergubernamentales de negociación: En Montreal (1998), Nairobi (Enero de 1999), Ginebra (Septiembre de 1999), Bonn (marzo de 2000) y Johannesburgo (4-9 de Diciembre de 2000). Como resultado de estas sesiones se logró acordar un texto de Convenio que se firmó oficialmente el 23 de mayo de 2001 en Estocolmo.

Este Convenio que será conocido como el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, representa la culminación de una lucha ambiental que ha durado más de medio siglo. Supone el reconocimiento de las propiedades tóxicas, persistentes y bioacumulativas de los COPs y su capacidad de transporte a largas distancias. A continuación resumimos brevemente los contenidos del Convenio.

¹ Las sustancias indicadas en la Decisión del Consejo de Administración del PNUMA sobre los contaminantes orgánicos persistentes son: aldrín, dieldrín, DDT, endrín, clordano, hexaclorobenceno (HCB), mirex, toxafeno, heptacloro, bifenilos policlorados (PCBs, del inglés polychlorinated biphenyls), dioxinas y furanos.

El presente estudio se enmarca en la Región de Murcia en el ámbito de los compromisos adquiridos con la ratificación del **"Convenio de Estocolmo"** con el objetivo de proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los contaminantes orgánicos persistentes. El Convenio de Estocolmo establece la necesidad de elaborar y aplicar estrategias para la identificación de industrias y actividades que los producen o utilizan, puntos de almacenamiento de COPs, desechos que los contienen y productos y equipos que contienen o estén contaminados con COPs. La identificación de sitios, suelos y sedimentos, contaminados con COPs, para proceder a la remediación de manera ambientalmente racional. Por último, entre los objetivos establecidos en el Convenio se recoge la implementación de medidas para reducir o eliminar las emisiones de compuestos producidos de forma no intencional promoviendo o exigiendo el uso de las mejores técnicas disponibles para nuevas fuentes, mejores tecnologías y mejores prácticas ambientales para las fuentes existentes.

La Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Región de Murcia ha realizado un trabajo pionero a nivel nacional, identificando la situación medioambiental de la Región de Murcia en cuanto a una problemática de primer orden como son los contaminantes orgánicos pesistentes. Se ha llevado a cabo un inventario regional de la producción, uso, almacenamiento y liberaciones al medio ambiente de los COPs por las diferentes actividades y sectores industriales. La información sobre el estado actual de los COPs en la Región de Murcia, así como los inventarios y conclusiones obtenidos en el presente informe van a permitir, sin duda, adelantar en el tiempo la planificación de las estrategias necesarias para la reducción y eliminación de estos contaminantes de acuerdo a las exigencias del Acuerdo de Estocolmo.

PARTE I.

PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS COPs

I.1. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) son compuestos orgánicos que, en diversa medida, resisten la degradación fotolítica, biológica y química. Se trata con frecuencia de productos halogenados que se caracterizan por una hidrosolubilidad baja y una liposolubilidad elevada, que da lugar a su bioacumulación en el tejido adiposo. Son también semivolátiles, rasgo que les permite recorrer largas distancias en la atmósfera antes de su deposición.

Aunque pueden existir muchas formas diferentes de COPs, tanto naturales como antropogénicas, los que se destacan por sus características de persistencia y bioacumulación y que han sido incluidos bajo la denominación de "la docena sucia" incluyen 9 plaguicidas organoclorados de la primera generación; el aldrín, dieldrín, DDT, endrín, clordano, mirex, toxafeno y heptacloro con acción insecticida y el hexaclorobenceno con acción fungicida, y varios productos químicos, entre ellos los bifenilos policlorados (PCBs), o productos secundarios industriales no intencionados como las policloro-dibenzo-dioxinas (dioxinas) y los policloro-dibenzo-furanos (furanos). Muchos de estos compuestos se han utilizado o se siguen empleando en grandes cantidades y, debido a su persistencia en el medio ambiente, tienen capacidad de bioacumulación y bioamplificación. Algunos de ellos, como los PCBs, pueden persistir en el medio ambiente durante años y bioconcentrarse hasta 70.000 veces.

Los COPs se distinguen también por su semivolatilidad; esta propiedad les permite presentarse en la fase de vapor o adsorbidos sobre partículas atmosféricas, facilitando de esta manera su transporte a largas distancias a través de la atmósfera.

Proceso de migración de los COPs

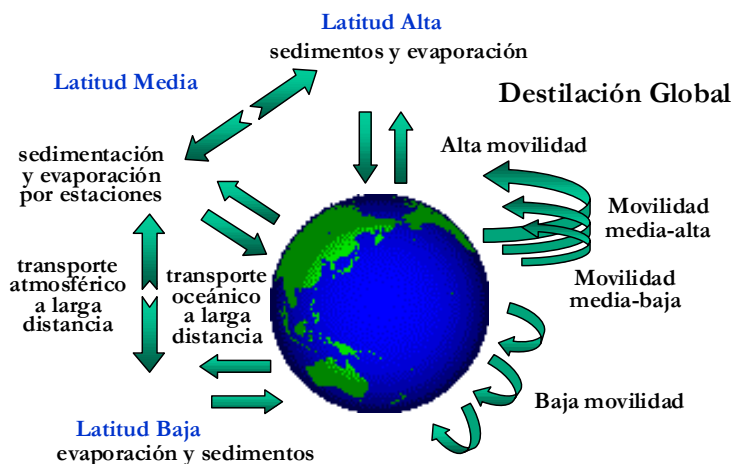


Figura I.1.a. Proceso de migración de los COPs

Estas propiedades de persistencia y semivolatilidad insólitas, junto con otras características, han dado lugar a que productos como los PCBs estén presentes en todo el planeta, incluso en regiones donde jamás se han utilizado. Los COPs son ubicuos. Tanto es así que han sido detectados en todos los continentes, en lugares representativos de todas las zonas climáticas principales y de sectores geográficos de todo el mundo, incluso en regiones remotas como la alta mar, los desiertos, el Ártico y el Antártico, donde no existen fuentes locales significativas, siendo la única explicación razonable de su presencia el transporte a larga distancia desde otras zonas de la Tierra. Asimismo, se ha detectado la presencia de PCBs en el aire de todas las zonas del mundo, en concentraciones de hasta 15 ng/m³. En las zonas industrializadas las concentraciones pueden alcanzar varios órdenes de magnitud mayores. Han llegado a detectarse incluso en la lluvia y la nieve.

La exposición del ser humano a los COPs puede producirse a través de los alimentos, accidentes de trabajo y el medio ambiente (incluidos los espacios cerrados). La exposición, tanto aguda como crónica, puede estar asociada a una amplia variedad de efectos perjudiciales para la salud, incluso enfermedades y la muerte.

En investigaciones de laboratorio y estudios sobre sus efectos en la naturaleza silvestre se ha puesto de manifiesto su intervención en trastornos endocrinos, disfunciones reproductoras e inmunitarias, alteraciones del neurocomportamiento y desarrollo y cáncer. Más recientemente se han atribuido también a algunos COPs la reducción de la inmunidad de lactantes y niños pequeños y el aumento correspondiente de las infecciones, incluso con anomalías en el crecimiento, trastornos del neurocomportamiento e inducción o estímulo de diversos tipos de cáncer y tumores. Algunos autores consideran asimismo que ciertos COPs representan un factor de riesgo potencialmente importante en la etiología del cáncer de mama humano.

I.2. COMPORTAMIENTO Y DESTINO EN EL MEDIO AMBIENTE.

El comportamiento y el destino en el medio ambiente de las sustancias químicas, dependen de sus propiedades físicas y químicas y de las características del medio. Los compuestos pueden ser de una persistencia muy baja, de toxicidad escasa e inmóviles. No es probable que este tipo de compuestos representen un riesgo para el medio ambiente o para la salud. En el otro extremo están los que son persistentes, móviles y tóxicos, y es aquí donde se encuentran los COPs tóxicos y lipofílicos. El comportamiento y la exposición en el medio ambiente están muy relacionados entre sí. Así pues, el riesgo de exposición a una sustancia será mucho menor si ésta no es persistente, y el riesgo, si lo hay, estará localizado, a menos que la sustancia tenga propiedades que permitan su desplazamiento a distancias largas. Hay que reconocer que son relativamente pocas las sustancias que poseen las propiedades necesarias para que se les pueda considerar COPs.

Algunas sustancias pueden ser muy persistentes en el medio ambiente (es decir, con semivida " $t_{1/2}$ " superior a seis meses). La semivida se define como el tiempo necesario para que se lleve a cabo la degradación del 50% de la concentración inicial del compuesto. Otra propiedad importante de los COPs como hemos insistido es su semivolatilidad, que les confiere un grado de movilidad a través de la atmósfera suficiente como para permitir que se incorporen a ella cantidades relativamente grandes y se desplacen a largas distancias. Esta volatilidad moderada no significa que la sustancia vaya a permanecer indefinidamente en la atmósfera, donde presentaría un riesgo directo escaso para el ser humano y los organismos del medio ambiente. Así pues, estas sustancias pueden volatilizarse en las regiones cálidas, pero se condensarán y tenderán a mantenerse en las regiones más frías. Las sustancias con esta propiedad suelen ser muy halogenadas y tienen un peso molecular de 200 a 500 uma y una presión de vapor inferior a 1000 Pa.

Para concentrarse en los organismos del medio ambiente, los COPs deben poseer también una propiedad que determine su entrada en los organismos. Esta propiedad es la lipofilia, es decir, la tendencia a disolverse preferentemente en grasas y lípidos, más que en el agua. Una lipofilia elevada da lugar a una bioconcentración de la sustancia del medio circundante en el organismo. Combinada con la persistencia en el medio ambiente y una resistencia a la degradación biológica, la lipofilia produce asimismo fenómenos de bioamplificación a través de la cadena alimentaria. De la bioamplificación se derivan exposiciones mucho más grandes de los organismos de la parte superior de la cadena alimentaria.

Biomagnificación de los PCBs

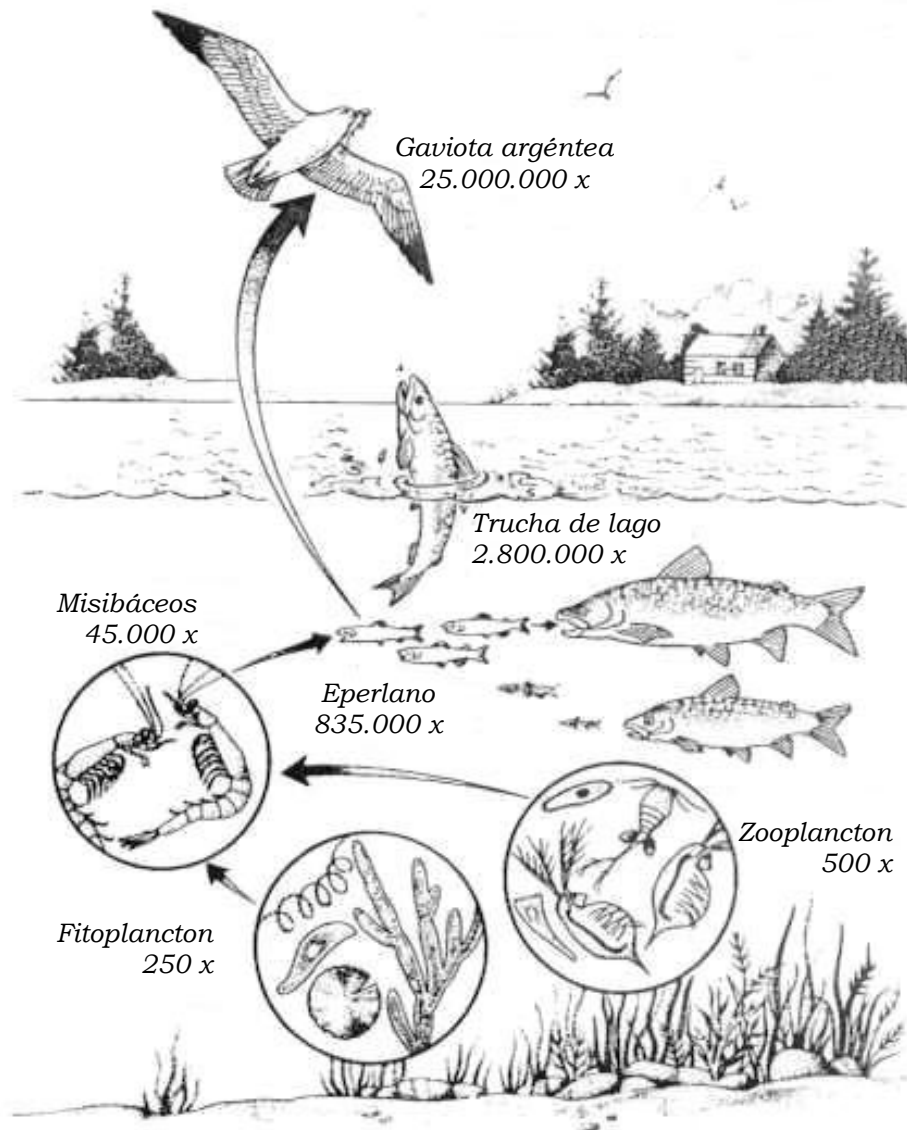


Figura I.2.a. Proceso de bioamplificación de los COPs a través de la cadena alimentaria

I.3 QUÍMICA

Los COPs son, por definición, compuestos orgánicos muy resistentes a la degradación por medios biológicos, fotolíticos o químicos. Suelen ser compuestos halogenados y la mayor parte de las veces clorados. El enlace cloro-carbono es muy estable frente a la hidrólisis y, cuanto mayor es el número de sustituciones de cloro y/o grupos funcionales, más elevada es la resistencia a la degradación biológica y fotolítica. El cloro unido a un anillo aromático (benceno) es más estable a la hidrólisis que el de las estructuras alifáticas. En consecuencia, los COPs clorados suelen ser estructuras en anillo con una cadena sencilla o ramificada. Debido a su alto grado de halogenación, tienen una solubilidad muy baja en agua y alta en lípidos, lo que les confiere la propiedad de pasar fácilmente a través de la estructura fosfolipídica de las membranas biológicas y acumularse en los depósitos de grasa.

Aunque se sabe que existen algunas fuentes naturales de COPs, la mayor parte deben su origen a fuentes antropogénicas, asociadas sobre todo con la fabricación, uso y eliminación de determinados productos químicos orgánicos. En cambio, el hexaclorobenceno, las dioxinas y los furanos se forman de manera involuntaria en el curso de una amplia gama de procesos de fabricación y combustión. Los compuestos halogenados, y sobre todo los organoclorados, se han incorporado a la sociedad contemporánea, debido a su uso por la industria química en la obtención de una gran variedad de productos, desde cloruro de polivinilo (millones de toneladas al año) hasta disolventes (varios cientos de miles de toneladas), plaguicidas (decenas de miles de toneladas) y diversas especialidades químicas y farmacéuticas (en cantidades que van desde miles de toneladas hasta kilogramos).

En general, la excreción de contaminantes orgánicos se ve facilitada por su conversión metabólica en formas más polares. Debido a su resistencia a la degradación y la descomposición, los COPs no se eliminan fácilmente, y estos contaminantes (por ejemplo, el toxafeno, los PCBs, etc.) más resistentes al metabolismo y la eliminación tienden a acumularse en los organismos y a lo largo de la cadena alimentaria. Curiosamente, algunos contaminantes orgánicos pueden convertirse también en metabolitos más persistentes que el compuesto primario, como ocurre con la conversión metabólica del DDT en DDE. Igualmente, merece la pena señalar la rápida conversión metabólica del aldrín en dieldrín, metabolito extremadamente persistente en el medio ambiente.

I.4. TOXICOLOGÍA

I.4.1 Medio ambiente

Como ocurre con muchos contaminantes del medio ambiente, es muy difícil establecer la causalidad de la afección o la enfermedad que es directamente atribuible a la exposición a un contaminante orgánico persistente específico o a un grupo de COPs. Esta dificultad es todavía mayor por el hecho de que raramente se encuentran COPs como compuestos aislados y los diversos estudios sobre el terreno son con frecuencia insuficientes por sí solos para proporcionar una prueba contundente de causa-efecto. Sin embargo, lo más importante es el hecho de que la elevada lipofilia de estos compuestos determina que los COPs se acumulen, persistan y se bioconcentren, y puedan de esta manera alcanzar niveles toxicológicamente importantes aun cuando la exposición discreta pueda parecer limitada.

Desde el punto de vista experimental, los COPs se han relacionado con efectos significativos para el medio ambiente en una gran variedad de especies y prácticamente en todos los niveles tróficos. Si bien la intoxicación aguda por COPs está bien documentada, preocupan en particular los efectos perjudiciales asociados con la exposición crónica a concentraciones bajas en el medio ambiente. Es importante señalar en este contexto la larga semivida biológica de los COPs en los organismos, facilitando de esta manera la acumulación de concentraciones unitarias aparentemente pequeñas durante períodos prolongados de tiempo. Para varios COPs, hay algunas pruebas experimentales de que tal exposición acumulativa a un nivel bajo puede estar asociada con efectos no letales crónicos, entre ellos una posible inmunotoxicidad, efectos cutáneos, alteración del rendimiento reproductor y carcinogenicidad patente.

Diversos autores han notificado inmunotoxicidad asociada a la exposición a diferentes COPs. Los investigadores han demostrado que puede ser una disfunción inmunitaria la causa del aumento de la mortalidad entre los mamíferos marinos y han puesto de manifiesto asimismo que el consumo de alimentos que contienen contaminantes orgánicos persistentes puede producir en las focas avitaminosis e insuficiencia del tiroides, así como una susceptibilidad concomitante a infecciones microbianas y trastornos de la reproducción. Los investigadores han señalado asimismo que varios COPs prevalentes, como las TCDD (tetraclorodibenzodioxinas) , los PCBs, el clordano, el hexaclorobenceno, el toxafeno y el DDT han inducido inmunodeficiencia en diversas especies silvestres.

La exposición a los COPs se ha correlacionado con la disminución de la población de varias especies de mamíferos marinos, como la foca común, la marsopa común, el tursón y la ballena blanca del río San Lorenzo. Lo más importante es que se ha establecido una relación clara de causa-efecto entre el fracaso de la reproducción en el visón y la exposición a algunos COPs.

La bibliografía científica ha demostrado una relación directa de causa-efecto en el visón y el hurón entre la exposición a los PCBs y la aparición de disfunciones inmunitarias, fracaso de la reproducción, aumento de la mortalidad de las crías, deformaciones y mortalidad de adultos. De la misma forma, los investigadores han demostrado asimismo una correlación convincente entre las concentraciones de PCBs y dioxinas en el medio ambiente y la reducción de la viabilidad de las larvas de varias especies de peces. También es digno de mención un informe en el que se indicaba

una disminución importante de la reproducción en varias especies de los Grandes Lagos descritas como depredadoras del nivel más alto dependientes de la cadena alimentaria acuática de los Grandes Lagos. Confirma este hecho la observación de que la fauna silvestre, incluidas las ballenas blancas encontradas muertas encalladas en el río San Lorenzo, con una alta incidencia de tumores, contenía concentraciones significativamente elevadas de PCBs, mirex, clordano y toxafeno. Asimismo, una incidencia del 100% de lesiones tiroideas en el salmón plateado, el salmón rosado y el salmón real muestreados en los Grandes Lagos durante los dos últimos decenios se ha asociado con un aumento de la acumulación corporal de COPs.

1.4.2 Salud humana

Como se señaló para los efectos en el medio ambiente, es también muy difícil establecer en el ser humano una relación de causa-efecto entre la exposición a COPs y la aparición de una enfermedad. Como sucede con las especies de la fauna silvestre, el ser humano se ve expuesto de formas muy variadas en el medio ambiente, con frecuencia a combinaciones de varias sustancias químicas al mismo tiempo. Queda todavía mucho por hacer en el estudio de los efectos en la salud humana de la exposición a los COPs, particularmente en vista de la amplia gama de exposiciones simultáneas que soporta el ser humano.

Hay pruebas científicas sólidas que indican que algunos COPs pueden causar efectos perjudiciales significativos para la salud humana a nivel local, así como a nivel regional y mundial mediante el transporte a larga distancia.

Para algunos COPs, la exposición ocupacional y accidental elevada es preocupante para los trabajadores sometidos tanto a una exposición aguda como crónica. El riesgo es máximo en los países en desarrollo, donde el uso de COPs en la agricultura tropical ha dado lugar a un gran número de muertes y lesiones. Además de otras vías de exposición a los COPs, la que experimentan los trabajadores durante el manejo de residuos es una fuente importante de riesgo ocupacional en muchos países. Se ha demostrado que la exposición breve a concentraciones elevadas de determinados COPs produce enfermedades y la muerte. Por ejemplo, en un estudio realizado en Filipinas se puso de manifiesto que en 1990 el endosulfán se convirtió en la primera causa de intoxicación aguda por plaguicidas entre los agricultores de subsistencia que cultivaban arroz y los rociadores de las plantaciones de mango. En los países en desarrollo con frecuencia es difícil reducir al mínimo la exposición de los trabajadores, de las personas próximas y de los campos vecinos a las sustancias químicas tóxicas. Las dificultades para controlar la exposición ocupacional se deben en parte a una capacitación deficiente o nula, la falta de equipo de seguridad y las deficientes condiciones de trabajo. Por otra parte, son difíciles de identificar las consecuencias derivadas de la exposición en los campos vecinos y de las personas próximas debido a una vigilancia deficiente del medio ambiente y a una falta de coordinación en la vigilancia, el diagnóstico, la notificación y el tratamiento médicos. Estos factores contribuyen a la ausencia de datos epidemiológicos. Los primeros informes de la exposición a los COPs relativos a sus efectos en la salud humana incluían un episodio de intoxicación por hexaclorobenceno (HCB) en los alimentos en la región sudoriental de Turquía, que provocó la muerte del 90% de las personas afectadas, y otros casos

de cirrosis hepática, porfiria y trastornos urinarios, artríticos y neurológicos relacionados con la exposición. En otro accidente de intoxicación aguda que se produjo en Italia en 1976, la liberación de 2,3,7,8-TCDD en el medio ambiente provocó un aumento del cloracné. La EPA de los Estados Unidos está examinando actualmente los efectos de las dioxinas en la salud, especialmente los efectos finales no carcinógenos, como inmunotoxicidad, trastornos de la reproducción y neurotoxicidad.

No se suelen encontrar manifestaciones tan claras de los efectos en el caso de la exposición a concentraciones más bajas en el medio ambiente y en la cadena alimentaria. Las observaciones de laboratorio y con animales de experimentación, así como los estudios clínicos y epidemiológicos en el ser humano y los estudios con cultivos de células, demuestran en conjunto que la sobreexposición a determinados COPs puede estar asociada a una amplia gama de efectos biológicos. Estos efectos perjudiciales, pueden ser disfunciones inmunitarias, insuficiencias neurológicas, anomalías en la reproducción, trastorno del comportamiento y carcinogénesis. Es más difícil demostrar científicamente la existencia de un vínculo entre la exposición crónica a concentraciones subletales de COPs (por ejemplo, la que podría producirse como consecuencia del transporte a larga distancia) y los efectos en la salud humana, pero es motivo de seria preocupación. En investigaciones realizadas en Suecia, se ha informado de que la ingesta de PCBs, dioxinas y furanos con los alimentos, puede estar relacionada con una reducción importante de la población de células asesinas naturales (linfocitos), mientras que en otros informes se ha indicado que los niños con una ingesta elevada de productos organoclorados con los alimentos pueden sufrir tasas de infección 10-15 veces superiores a las de niños comparables con una ingesta mucho más baja. Los fetos en fase de desarrollo y los neonatos son particularmente vulnerables a la exposición a COPs, debido a la transferencia de la carga materna a través de la placenta y de la leche en períodos decisivos del desarrollo. Se ha notificado, asimismo, que los residentes en el Ártico canadiense, que ocupan el nivel trófico más alto de la cadena alimentaria acuática del Ártico, tienen unos niveles de ingesta de PCBs superiores a la ingesta diaria admisible, lo que expone a esta población a un riesgo especial en cuanto a los efectos en la reproducción y el desarrollo. Según otro informe, los niños de la región septentrional de Quebec (Canadá) con una exposición importante a PCBs, dioxinas y furanos a través de la leche materna presentaban también una incidencia de infecciones del oído medio superior a la de los niños que habían sido alimentados con biberón. La mayor parte de los autores, sin embargo, llegan a la conclusión de que las ventajas de la alimentación natural son superiores a los riesgos.

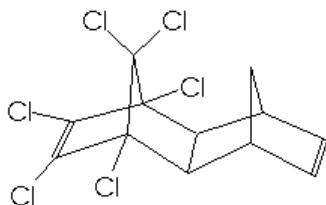
Los estudios de carcinogénesis asociada con la exposición ocupacional al 2,3,7,8-TCDD, también parecen indicar que la exposición extremadamente alta de poblaciones humanas determina una elevación de la incidencia general de cáncer. Los estudios de laboratorio, proporcionan pruebas convincentes de que determinados productos químicos organoclorados (dioxinas y furanos) pueden tener efectos carcinogénicos y actuar como inductores eficaces de tumores.

Más recientemente se han multiplicado las publicaciones en las que los investigadores han señalado una posible relación entre la exposición a algunos COPs y enfermedades humanas y disfunciones en la reproducción. Algunos investigadores

han indicado que la mayor incidencia de anomalías en la reproducción en los varones, puede estar relacionada con una exposición *in vitro* más elevada a compuestos estrogénicos (o de tipo estrogénico), y añaden, además, que una exposición única de la madre a cantidades insignificantes de TCDD durante la gestación, puede producir un aumento de la frecuencia de criptorquidismo en la descendencia masculina, sin signos aparentes de intoxicación en la madre. Se han establecido conexiones entre la exposición humana a determinados contaminantes orgánicos clorados y la aparición de cáncer en poblaciones humanas. Hay pruebas preliminares de una posible asociación entre el cáncer de mama y la exposición a concentraciones elevadas de DDE. Si bien la función de los fitoestrógenos y las alteraciones en el estilo de vida no se pueden descartar como factores de riesgo importantes en el fuerte aumento de la incidencia de cáncer de mama dependiente de los estrógenos, siguen aumentando las pruebas correlativas que asignan una función a los COPs. Esta última teoría se ha defendido en un informe en el que se señalaba que las concentraciones de DDE y PCBs eran más altas en las pacientes con cáncer de mama que en el grupo testigo, indicando que sólo se alcanzaba una significación estadística para el DDE. Aunque dista mucho de estar demostrada una relación causal entre la exposición a compuestos organoclorados y el tumor maligno de mama, la posibilidad de que la exposición crónica a un nivel bajo, combinada con las propiedades bioacumulativas conocidas de los COPs, pueda incluso contribuir en pequeña medida al riesgo general de cáncer de mama tiene consecuencias extraordinarias para la reducción y la prevención de esta enfermedad de enorme importancia.

I.5. DESCRIPCIÓN DE LOS DIVERSOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES

Los doce COPs ("docena sucia") objeto del presente trabajo incluyen nueve compuestos sintetizados por el hombre y empleados como plaguicidas; de los cuales ocho se emplean por su potente acción insecticida y son el aldrín, dieldrín, DDT, endrín, clordano, mirex, toxafeno y el heptacloro. El hexaclorobenceno (HCB), difiere de los anteriores en cuanto a que es un plaguicida de acción fungicida y también un producto secundario de la fabricación de productos químicos industriales como el tetracloruro de carbono, el percloroetileno, el tricloroetileno y el pentaclorobenceno. Por otro lado los bifenilos policlorados (PCBs) son un grupo de compuestos sintetizados por el hombre y empleados por sus excelentes propiedades dieléctricas y térmicas en diferentes aplicaciones eléctricas e industriales. Las dioxinas y furanos presentan una etiología completamente distinta ya que son subproductos no intencionados liberados en numerosos procesos industriales y de combustión. A continuación, se describen brevemente las propiedades, aplicaciones y problemática ambiental y sanitaria de cada uno de ellos.

ALDRÍN**Nombre químico :**

1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4:5,8-dimetanonaftaleno.

Sinónimos y nombres comerciales (lista parcial): Aldrec, Aldrex, Aldrex 30, Aldrite, Aldrosol, Alttox, Compuesto 118, Drinox, Octalene, Seedrin.

CAS: 309-00-2; fórmula molecular: $C_{12}H_8Cl_6$; peso molecular: 362 g/mol

Aspecto: En estado puro, cristales blancos inodoros; las calidades técnicas tienen un color de tostado a marrón oscuro, con un ligero olor químico.

Propiedades: Punto de fusión: 104°C (pura), 49-60°C (técnica); punto de ebullición: 145°C; K_H (constante de Henry): $4,96 \times 10^{-4}$ atm.m³/mol a 25°C; log Koc (logaritmo de la constante octanol-carbono orgánico): 2,61-4,69; log Kow (logaritmo de la constante octanol-agua): 5,17-7,4; solubilidad en agua: 17-180 µg/L a 25°C; presión de vapor: $2,31 \times 10^{-5}$ mm Hg a 20°C.

El aldrín es un plaguicida que se ha utilizado en la lucha contra los insectos del suelo, como los termites, el gusano de la raíz del maíz, las doradillas, el gorgojo acuático del arroz y los saltamontes. Se ha utilizado con profusión para proteger cultivos como el maíz y la papa, y ha sido eficaz para proteger las estructuras de madera de los termites. El aldrín se metaboliza fácilmente a dieldrín tanto en las plantas como en los animales. En consecuencia, raramente se encuentran residuos de aldrín en los alimentos y los animales, y sólo en pequeñas cantidades. Se une fuertemente a las partículas del suelo y es muy resistente a la lixiviación hacia el agua freática. La volatilización es un mecanismo importante de eliminación del suelo. Debido a su carácter persistente y a su hidrofobia, se sabe que el aldrín se bioconcentra, fundamentalmente como sus productos de conversión. Está prohibida en numerosos países, entre ellos Bulgaria, Ecuador, Finlandia, Hungría, Israel, Singapur, Suiza y Turquía. Su uso está rigurosamente limitado en muchos países, por ejemplo Argentina, Austria, Canadá, Chile, Estados Unidos, Filipinas, Japón, Nueva Zelanda, la Unión Europea y Venezuela.

El aldrín es tóxico para el ser humano; la dosis letal para un hombre adulto se ha estimado en unos 5 g, equivalentes a 83 mg/kg de peso corporal. Los signos y síntomas de la intoxicación por aldrín son dolor de cabeza, mareos, náuseas, malestar general y vómitos, seguidos de contracciones musculares, espasmos crónicos y convulsiones. La exposición ocupacional al aldrín, junto con el dieldrín y el endrín, se ha relacionado con un aumento significativo del cáncer hepático y biliar,

aunque el estudio tuvo algunas limitaciones, entre ellas la falta de información sobre la exposición cuantitativa. Hay una información limitada en el sentido de que los ciclodienos, como el aldrín, pueden afectar a la respuesta inmunitaria.

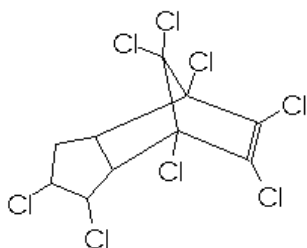
La Dosis Letal 50 (DL50) aguda por vía oral para el aldrín en animales de laboratorio oscila entre 33 mg/kg de peso corporal en los cobayas y 320 mg/kg de peso corporal en los hámsters. Se observaron efectos en la reproducción cuando a ratas preñadas se les administró una dosis de 1,0 mg/kg de aldrín por vía subcutánea. La descendencia experimentó una disminución del tiempo efectivo medio de aparición de los dientes incisivos y una reducción del tiempo efectivo medio de descenso de los testículos. No hay pruebas hasta ahora de una posible acción teratogénica del aldrín. El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) ha llegado a la conclusión de que las pruebas de carcinogenicidad del aldrín en el ser humano son insuficientes, y en los animales de experimentación son sólo limitadas. Por consiguiente, no se puede clasificar la aldrína en relación con su carcinogenicidad para el ser humano (CIIC grupo 3; que significa que los estudios realizados no permiten clasificar el agente de acuerdo a su carcinogenicidad en humanos).

La fitotoxicidad del aldrín es baja, afectando a las plantas sólo cuando se utilizan tasas de aplicación enormemente altas. Su toxicidad para los organismos acuáticos es bastante variable; los insectos acuáticos son el grupo de invertebrados más sensible. La Concentración Letal 50 (CL50) a las 96h oscila entre 1-200 µg/l para los insectos y 2,2-53 µg/l para los peces. En los estudios prolongados y de bioconcentración se utiliza fundamentalmente el dielldrín, producto de conversión primario del aldrín. En un estudio con un modelo de ecosistema, se observó que sólo el 0,5% del aldrín radiactivo original se almacenaba como tal en la gambusia (*Gambusia affinis*), organismo del nivel más alto del modelo de cadena alimentaria.

La toxicidad aguda del aldrín para las distintas especies de aves varía entre 6,6 mg/kg para una codorniz (*Colinus virginianus*) y 520 mg/kg para el pato real. Se considera que el arroz tratado con aldrín ha sido la causa de la muerte de aves acuáticas, costeras a lo largo de la costa del Golfo de Texas, tanto por intoxicación directa, debida a la ingestión de arroz tratado con aldrín, como de manera indirecta, al consumir organismos contaminados con ese producto. Se detectaron residuos de aldrín en todas las muestras de las aves muertas, huevos, aves carroñeras, depredadores, peces, ranas, invertebrados y el suelo.

Habida cuenta de que el aldrín se convierte fácil y rápidamente en dielldrín en el medio ambiente, su destino está estrechamente vinculado al de ella. El aldrín se metaboliza fácilmente a dielldrín tanto en los animales como en las plantas y, por consiguiente, raramente se encuentran residuos de aldrín en los animales y sólo en cantidades muy pequeñas. Se han detectado residuos de aldrín en peces en Egipto, con una concentración media de 8,8 µg/kg y una concentración máxima de 54,27 µg/kg.

Se calculó una ingesta diaria media de aldrín y dielldrín en la India de 19 µg/persona y en Vietnam de 0,55 µg/persona. Los productos lácteos, como la leche y la mantequilla, y la carne son las fuentes primarias de exposición.

CLORDANO

Nombre químico: 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indeno.

Nombres comerciales (lista parcial): Aspon, Belt, Chlориandin, Chlorkil, Chiordane, Corodan, Cortilan-neu, Dowchlor, HCS 3260, Kipchlor, M140, Niran, Octachlor, Octaterr, Ortho-Klor, Sinklor, Tatchlor 4, Topichlor, Toxichlor, Veliscol-1068.

CAS: 57-74-9; fórmula molecular: $C_{10}H_6Cl_8$; peso molecular: 406 g/mol.

Aspecto: Líquido viscoso entre incoloro y pardo amarillento con olor aromático acre, semejante al cloro.

Propiedades: Punto de fusión: $< 25^{\circ}C$; punto de ebullición: $165^{\circ}C$; K_H : $4,8 \times 10^{-5}$ atm.m³/mol a $25^{\circ}C$; log Koc: 4,58-5,57; log Kow: 6,00; solubilidad en agua: 56 ppb a $25^{\circ}C$; presión de vapor: 10^{-6} mm Hg a $20^{\circ}C$.

El clordano es un insecticida por contacto de amplio espectro que se ha utilizado en cultivos agrícolas como hortalizas, cereales de grano pequeño, maíz, otras semillas oleaginosas, papas, caña de azúcar, remolacha azucarera, frutas, nueces, algodón y yute. También se ha utilizado con profusión en la lucha contra los termites. El clordano es una sustancia muy insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos. Es semivolátil, por lo que cabe esperar que una parte pase a la atmósfera. Se une fácilmente a los sedimentos acuáticos y se bioconcentra en la grasa de los organismos, debido a su elevado coeficiente de reparto (log Kow = 6,00). Se han adoptado medidas para prohibir el uso de clordano en Austria, Bélgica, Bolivia, Brasil, Colombia, Costa Rica, Chile, Dinamarca, República Dominicana, Corea, España, Filipinas, Líbano, Kenya, Liechtenstein, Mozambique, Países Bajos, Noruega, Panamá, Paraguay, Polonia, Portugal, Reino Unido, Santa Lucía, Singapur, Suecia, Suiza, Tonga, Turquía, la Unión Europea, Yemen y Yugoslavia. Su uso está severamente restringido o limitado a usos no agrícolas en Argentina, Belice, Bulgaria, Canadá, China, Chipre, Dominica, Egipto, los Estados Unidos, Honduras, Indonesia, Israel, México, Nueva Zelanda, Sri Lanka, Sudáfrica y Venezuela.

En los primeros estudios realizados sobre la exposición ocupacional no se observaron efectos tóxicos en las personas que intervenían en la producción de clordano con un período de exposición de hasta 15 años. En una encuesta realizada con 1105 trabajadores relacionados con la lucha contra las plagas, la mayoría de los cuales utilizaban clordano, sólo se encontraron en tres de ellos, sin embargo, trastornos atribuibles a este producto (mareos ligeros, dolor de cabeza, debilidad). La exposición al clordano no se ha relacionado con un aumento del riesgo de mortalidad por cáncer. Se ha informado de cambios significativos en el sistema inmunitario de personas que se lamentaban de efectos en la salud que relacionaban con la exposición al clordano.

La toxicidad aguda por vía oral del clordano en los animales de laboratorio oscila entre 83 mg/kg para el cis-clordano puro en ratas y 1720 mg/kg en hámsteres. La exposición subcrónica por inhalación (90 días) de ratas y monos a dosis de hasta 10 mg/m³ produjo un aumento de la concentración de citocromo P-450 y de proteínas microsomales en ratas. Los resultados de este estudio dan una concentración sin efectos de alrededor de 0,1 mg/m³ en la rata y superior a 10 mg/m³ en el mono.

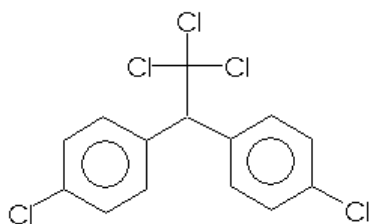
Se administraron a ratones alimentos con clordano durante seis generaciones. La concentración de 100 mg/kg redujo la viabilidad en la primera y segunda generaciones, y no se obtuvo descendencia en la tercera generación. Con 50 mg/kg, la viabilidad disminuyó en la tercera y la cuarta generaciones, y con 25 mg/kg no se observaron efectos estadísticamente significativos después de seis generaciones. No se detectaron cambios en el comportamiento, el aspecto o el peso corporal ni se notificaron efectos teratogénicos en la descendencia de conejos que recibieron clordano por vía oral en los días 5-18 de la gestación. El CIIC llegó a la conclusión de que, si bien las pruebas de la carcinogenicidad del clordano en el ser humano eran insuficientes, sí eran claras en animales experimentales. El CIIC ha clasificado el clordano como posible carcinógeno humano (grupo 2B, que significa que los estudios realizados permiten clasificar el agente como posiblemente carcinógeno en humanos).

La toxicidad aguda del clordano para los organismos acuáticos es bastante variable, con valores de la CL50 a las 96 horas de sólo 0,4 µg/l para el camarón boreal. La DL50 aguda por vía oral para patos reales de 4-5 meses de edad fue de 1200 mg/kg de peso corporal. La CL50 para codornices (*Colinus virginianus*) que recibieron clordano en los alimentos durante 10 semanas fue de 10 mg/kg de alimentos.

Se ha notificado una semivida del clordano en el suelo de aproximadamente un año. Esta persistencia, combinada con un alto coeficiente de reparto, proporciona las condiciones necesarias que determinan la bioconcentración del clordano en los organismos. Se han descrito factores de bioconcentración de 37800 para *Pimephales promelas* y 16000 para *Cyprinodon variegatus*. Los datos parecen indicar que el clordano se bioconcentra (absorbido directamente del agua), en contraposición a la bioacumulación (absorbido por el agua y en los alimentos). Las propiedades químicas del clordano (baja solubilidad en agua, alta estabilidad y semivolatilidad) favorecen su transporte a larga distancia, habiéndose detectado en el aire, el agua y los organismos del Ártico.

Se puede producir exposición al clordano a través de los alimentos, pero debido a la rigurosa limitación de su uso no parece que esta vía constituya una forma importante de exposición. El isómero γ-clordano se detectó sólo en dos (8,00 y 36,17 µg/kg de peso fresco) de 92 muestras de peces de Egipto y en dos de nueve muestras (2,70 y 0,48 ppb) de alimentos importados a Hawái desde países del Pacífico occidental. Se ha detectado clordano en espacios cerrados de residencias tanto del Japón como de los Estados Unidos. La presencia del clordano en el aire puede ser una fuente importante de exposición para la población de los Estados Unidos. Las concentraciones medias detectadas en el espacio habitado de 12 viviendas de Nueva Jersey antes y después de un tratamiento contra los termitas oscilaron entre 0,14 y

0,22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Las concentraciones medias en las zonas no habitadas (espacios reducidos y sótanos sin terminar) fueron superiores: 0,97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ antes del tratamiento y 0,91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ después del mismo. Las concentraciones detectadas en viviendas de Nueva Jersey antes y después de la normativa que restringía el uso del clordano disminuyeron de 2,6 a 0,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

DDT

Nombre químico : 1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)bis(4-clorobenceno)

Sinónimos y nombres comerciales (lista parcial): Agritan, Anofex, Arkotine, Azotox, Bosan Supra, Bovidermol, Chlorophenothan, Chloropenothane, Clorophenotoxum, Citox, Clofenotane, Dedelo, Deoval, Detox, Detoxan, Dibovan, Dicophane, Didigam, Didimac, Dodat, Dykol, Estonate, Genitox, Gesafid, Gesapon, Gesarex, Gesarol, Guesapon, Gyron, Havero-extra, (votan, Ixodex, Kopsol, Mutoxin, Neocid, Parachlorocidum, Pentachlorin, Pentech, PPzeidan, Rudseam, Santobane, Zeidane, Zerdane.

CAS: 50-29-3; fórmula molecular: $C_{14}H_9Cl_5$; peso molecular: 352 g/mol.

Aspecto: Cristales incoloros o polvo blanco, inodoros o ligeramente fragantes.

Propiedades: Punto de fusión: 108,5°C; punto de ebullición: 185°C; K_H : $1,29 \times 10^{-5}$ atm.m³/mol a 23°C; log Koc: 5,15-6,26; log Kow: 4,89-6,914; solubilidad en agua: 1,2-5,5 µg/l a 25°C.

El DDT se utilizó ampliamente durante la Segunda Guerra Mundial para proteger a las tropas y los civiles de la propagación del paludismo, el tifus y otras enfermedades transmitidas por vectores. Después de la guerra, el DDT se utilizó con profusión en diversos cultivos agrícolas y también en la lucha contra los vectores de enfermedades. Todavía se sigue produciendo y utilizando en la lucha antivectorial. La preocupación creciente acerca de los efectos perjudiciales en el medio ambiente, especialmente en las aves silvestres, dio lugar a rigurosas restricciones y prohibiciones en numerosos países desarrollados a comienzos de los años setenta. La aplicación agrícola más importante del DDT ha sido en el algodón, que representaba más del 80% del uso en los Estados Unidos antes de su prohibición en 1972. Se sigue utilizando todavía en numerosos países en la lucha contra los mosquitos vectores del paludismo.

El DDT es muy insoluble en agua y soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Como resultado de su volatilidad, cabe esperar que en parte pase a la atmósfera. Está presente en todos los compartimentos del medio ambiente y se han detectado residuos incluso en el Ártico. Es lipofílico y se incorpora fácilmente a la grasa de todos los organismos vivos, habiéndose demostrado su bioconcentración y bioamplificación. Los productos de degradación del DDT, el 1,1 -dicloro-2,2-bis(4-

clorofenil)etano (DDD o TDE) y el 1,1-dicloro-2,2bis(4-clorofenil)etileno (DDE), también están presentes prácticamente en todas partes en el medio ambiente y son más persistentes que el compuesto original.

El uso del DDT está prohibido en 34 países y rigurosamente limitado en otros 34. Entre los países que lo han prohibido figuran la Argentina, Australia, Bulgaria, el Canadá, Colombia, Chipre, los Estados Unidos, Etiopía, Finlandia, Hong Kong, el Japón, el Líbano, Mozambique, Noruega y Suiza. Han restringido rigurosamente su empleo, entre otros, Belice, el Ecuador, la India, Israel, Kenya, México, Panamá, Tailandia y la Unión Europea.

El DDT se ha utilizado ampliamente en un gran número de personas a las que se rociaba directamente en programas para combatir el tifus y en países tropicales para luchar contra el paludismo. En varios estudios realizados sobre la exposición cutánea al DDT no se ha observado relación con la aparición de enfermedades o irritación. En estudios realizados con la participación de voluntarios que ingirieron DDT durante un período máximo de 21 meses no se produjo en ninguno de ellos ningún efecto perjudicial observable. En trabajadores que intervinieron en la producción de DDT se observó un aumento no significativo de la mortalidad debida a cáncer hepático y biliar y significativo de la mortalidad por enfermedades cerebrovasculares. Hay algunas pruebas que indican que el DDT puede tener un efecto inmunosupresor, posiblemente por la depresión de la respuesta inmunitaria humoral. La administración perinatal de plaguicidas débilmente estrogénicos, como el DDT, produce alteraciones semejantes a las de los estrógenos en el desarrollo de la reproducción, y existen también datos limitados que indican una posible relación entre los compuestos organoclorados, del tipo del DDT y su metabolito DDE, y el riesgo de cáncer de mama.

La toxicidad aguda del DDT para los animales de laboratorio no es muy elevada, con valores de la DL50 por vía oral comprendidos entre 100 mg/kg de peso corporal para las ratas y 1770 mg/kg para los conejos. En un estudio de reproducción de seis generaciones de ratones, no se observaron efectos en la fecundidad, la gestación, la viabilidad, la lactación y la supervivencia con una concentración en los alimentos de 25 ppm. Con 100 ppm se produjo una ligera reducción de la lactación y la supervivencia en algunas generaciones, pero no en todas, y el efecto no fue progresivo. El nivel de 250 ppm produjo efectos perjudiciales manifiestos en la reproducción. Tanto en éstos como en otros estudios, no se observaron pruebas de teratogenicidad.

El CIIC ha llegado a la conclusión de que, si bien no hay pruebas suficientes de carcinogenicidad del DDT en el ser humano, sí las hay en animales experimentales. El CIIC ha clasificado el DDT como posible carcinógeno humano (grupo 2B, que significa que los estudios realizados permiten clasificar el agente como posiblemente carcinógeno en humanos).

El DDT es muy tóxico para los peces, con valores de la CL50 en 96 horas que oscilan entre 0,4 µg/l en el camarón y 42 µg/l en la trucha irisada. Afecta asimismo al comportamiento de los peces. Los salmones del Atlántico nacidos de huevo expuesta

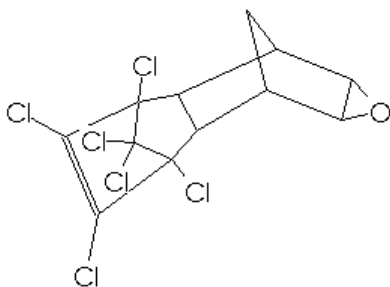
al DDT experimentaron trastornos del equilibrio y un retraso en la aparición de las pautas normales de comportamiento. El DDT afecta también a la regulación de la temperatura en los peces. El DDT tiene toxicidad aguda para las aves con valores de la DL50 por vía oral del orden de 595 mg/kg de peso corporal en la codorniz y de 1334 mg/kg en el faisán, pero los efectos perjudiciales mejor conocidos son los de la reproducción, especialmente del DDE, que determina la formación de huevos con el cascarón más fino, con los consiguientes efectos adversos en el rendimiento de la reproducción. La sensibilidad de las distintas especies de aves a estos efectos es bastante variable, siendo las aves de presa las más susceptibles, con un adelgazamiento importante del cascarón del huevo en las silvestres. Se alimentó a cernícalos americanos con pollitos de un día inyectados con DDE. Se encontró una estrecha correlación entre los residuos de DDE en los huevos y la concentración de este producto en los alimentos y se observó que había una relación lineal entre el grado de adelgazamiento del cascarón del huevo y el logaritmo de la concentración de residuos de DDE en el huevo. Los datos recopilados sobre el terreno han confirmado esta tendencia. Se ha vinculado el DDT (junto con otros hidrocarburos aromáticos halogenados) con la feminización y la alteración de la razón de sexos en las poblaciones de gaviotas occidentales de la costa meridional de California y de gaviotas argénteas de los Grandes Lagos.

El DDT y los compuestos afines son muy persistentes en el medio ambiente, pudiendo permanecer en el suelo hasta el 50% durante 10-15 años después de la aplicación. Esta persistencia, junto con un elevado coeficiente de reparto ($\log K_{ow}=4,89-6,91$), confiere al DDT las condiciones necesarias para su bioconcentración en los organismos. Se han registrado factores de bioconcentración de 154100 y 51335 para *Pimephales promelas* y la trucha irisada, respectivamente. Se ha indicado que la mayor acumulación de DDT en los niveles tróficos más altos de los sistemas acuáticos se deben a la tendencia de los organismos a acumular más DDT absorbiéndolo directamente del agua más que a un proceso de bioamplificación. Las propiedades químicas del DDT (solubilidad baja en agua, estabilidad alta y semivolatilidad) favorecen su transporte a larga distancia, habiéndose detectado DDT y sus metabolitos en el aire, el agua y los organismos del Ártico. También se ha observado la presencia de DDT prácticamente en todos los programas de vigilancia de sustancias organocloradas y en general se lo considera omnipresente en el medio ambiente de todo el planeta.

Se ha detectado la presencia de DDT y sus metabolitos en los alimentos de todo el mundo, y probablemente ésta sea la fuente más importante de exposición de la población general. El DDT fue el segundo residuo más frecuentemente encontrado (21 %) en un estudio reciente de la grasa y los huevos de animales domésticos realizado en Ontario (Canadá) con una concentración máxima de 0,410 mg/kg. Sin embargo, la concentración de residuos en los animales domésticos se ha ido reduciendo progresivamente a lo largo de los 20 últimos años. En un estudio de la carne y sus productos en España, el 83% de las muestras de cordero analizadas contenían por lo menos uno de los metabolitos del DDT investigados, con una concentración media de 25 ppb. En muestras de peces procedentes de Egipto se detectó una concentración media de 76,25 ppb de p,p'-DDE. El DDT fue el compuesto organoclorado más comúnmente detectado en los productos alimenticios de Vietnam,

con concentraciones medias de residuos de 3,2 y 2,0 $\mu\text{g/g}$ de grasa en la carne y el pescado, respectivamente. La ingesta diaria estimada de DDT y sus metabolitos en Vietnam fue de 19 $\mu\text{g/persona/día}$. La concentración media de residuos detectados en la carne y el pescado en la India fue de 1,0 y 1,1 $\mu\text{g/g}$ de grasa, respectivamente, con una ingesta diaria estimada de DDT y sus metabolitos de 48 $\mu\text{g/persona al día}$.

Se ha detectado, asimismo, DDT en la leche materna humana. En un estudio general de 16 compuestos diferentes en la leche de madres lactantes de cuatro aldeas remotas de Papúa Nueva Guinea, se detectó DDT en el 100% de las muestras (41), y éste fue uno de los dos únicos compuestos organoclorados que se detectaron. También se ha observado su presencia en la leche materna de mujeres egipcias, con un promedio total de 57,59 ppb y una ingesta diaria estimada total para los niños lactantes amamantados de 6,90 $\mu\text{g/kg}$ de peso corporal al día. Si bien, ésta es más baja que la ingesta diaria aceptable de 20,0 $\mu\text{g/kg}$ de peso corporal recomendada por la Reunión Conjunta FAO/OMS sobre Residuos de Plaguicidas (JMPR), su presencia continua es motivo de seria preocupación con respecto a sus posibles efectos en el crecimiento de los lactantes.

DIELDRÍN

Nombre químico: 3,4,5,6,9,9-hexacloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahidro-2, 7: 3, 6-dimetanonaf [2, 3-b] oxireno.

Sinónimos y nombres comerciales (lista parcial): Alvit, Dieldrite, Dieldrix, Illoxol, Panoram D-31, Quintox.

CAS: 60-57-1; fórmula molecular: $C_{12}H_8Cl_6O$; peso molecular: 378 g/mol.

Aspecto: Estereoisómero del endrín, el dieldrín puede estar presente en forma de cristales blancos o escamas de color tostado pálido, inodoros o de un suave olor químico.

Propiedades: Punto de fusión: 175-176°C; punto de ebullición: se descompone; K_H : $5,8 \times 10^{-5}$ atm.m³/mol a 25°C; log Koc: 4,08-4,55; log Kow: 3,7-6,2; solubilidad en agua: 140 µg/l a 20°C; presión de vapor: $1,78 \times 10^{-7}$ mm Hg a 20°C.

El dieldrín se ha utilizado en la agricultura en la lucha contra los insectos del suelo y contra varios insectos vectores de enfermedades, pero este último uso se ha prohibido en diversos países debido a problemas ecológicos y de salud humana. En la actualidad las aplicaciones principales se limitan a la lucha contra los termites y los barrenillos de la madera así como las plagas de los tejidos (OMS, 1989). El dieldrín se une firmemente a las partículas del suelo y, por consiguiente, es muy resistente a la lixiviación hacia el agua freática. La volatilización es un mecanismo importante de eliminación del suelo y, habida cuenta de su carácter persistente y su hidrofobia, se sabe que se bioconcentra.

Numerosos países han adoptado medidas para prohibir el dieldrín, entre ellos Bulgaria, Ecuador, Hungría, Israel, Portugal, Singapur, Suecia, Turquía y la Unión Europea. Su empleo está rigurosamente limitado en otros muchos, como Argentina, Austria, Canadá, Colombia, Chipre, Estados Unidos, India, Japón, Nueva Zelanda, Pakistán y Venezuela.

En un estudio se administró dieldrín diariamente a voluntarios humanos durante dos años. Todos ellos siguieron gozando de una excelente salud y los resultados clínicos, fisiológicos y de laboratorio se mantuvieron básicamente inalterados a lo largo de todo el período de exposición y del seguimiento de ocho meses. En un estudio realizado con trabajadores de una fábrica de aldrín, dieldrín y endrína, se observó un aumento estadísticamente significativo en la aparición de cáncer de hígado y del

tracto biliar, aunque el estudio tenía algunas limitaciones, entre ellas falta de información cuantitativa sobre la exposición.

En estudios de laboratorio, se han determinado para el dieldrín valores de la DL50 aguda por vía oral que oscilan entre 37 mg/kg de peso corporal en ratas y 330 mg/kg en el hámster. Como en otros compuestos organoclorados, el hígado es el órgano destinatario más importante en las ratas, con efectos como un aumento de la razón peso del hígado/peso corporal, hipertrofia y cambios histopatológicos. La concentración sin efectos adversos observados (NOAEL) en ratas es de 0,5 mg/kg, equivalente a 0,025 mg/kg de peso corporal/día. Cuando se administró a ratas dieldrín en los alimentos durante tres generaciones, no se observaron cambios en la capacidad de reproducción con ninguna de las concentraciones utilizadas. Se ha establecido para la reproducción en ratas una NOAEL de 2 mg de dieldrín/kg de alimentos. No se encontraron pruebas de potencial teratogénico en estudios realizados en ratas, ratones y conejos, utilizando dosis orales de hasta 6 mg/kg de peso corporal. En hámsters y ratones se observó un desarrollo anómalo y fetotoxicidad, aunque estos resultados probablemente no son significativos, dada la toxicidad materna obtenida con las concentraciones más elevadas. Hay pruebas limitadas de que los ciclodienos, como el dieldrín, pueden afectar a la respuesta inmunitaria. El CIIC ha llegado a la conclusión de que no hay pruebas suficientes de carcinogenicidad del dieldrín en el ser humano y son limitadas en los animales de experimentación, por lo que se la ha clasificado en el grupo 3.

El dieldrín tiene una fitotoxicidad baja. Las plantas sólo se ven afectadas por tasas de aplicación muy superiores a las indicadas para su uso. La toxicidad aguda es bastante variable para los invertebrados acuáticos, siendo los insectos el grupo más sensible (valores de 0,2-40 µg/l). Tiene una toxicidad elevada para la mayor parte de las especies de peces utilizados en pruebas de laboratorio (valores de 1,1-41 µg/l). La toxicidad aguda en ranas (CL50 a las 96 horas) oscila entre 8,7 µg/l para los renacuajos de *Rana catesbeiana* y 71,3 µg/l para los de *Rana pipiens*. Tras 10 días de exposición a concentraciones de sólo 1,3 µg/l en pruebas embriolarias realizadas con *Xenopus laevis*, se observaron deformaciones espinales.

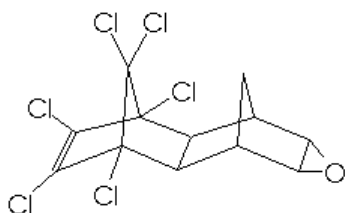
La toxicidad aguda del dieldrín para las especies de aves varía ampliamente, con valores de la DL50 aguda por vía oral que oscilan entre 26,6 mg/kg en las palomas y 381 mg/kg en el pato real. Se administró a patos reales pequeños dieldrín en los alimentos durante 24 días. Se determinó una NOAEL a los 24 días de 0,3 µg de dieldrín/g de alimentos, basada en las alteraciones del crecimiento. No se produjo un efecto uniforme en el éxito de la reproducción de las aves en ausencia de toxicidad materna.

La DL50 aguda del dieldrín para cuatro especies de campañol oscila entre 100 y 210 mg/kg de peso corporal al día, lo que pone de manifiesto que estos roedores microtinos son menos sensibles que los roedores de laboratorio. En otro estudio, se administró a venados de cola blanca (*Odocoileus virginianus*) dieldrín en los alimentos durante tres años. No se observaron efectos en la supervivencia de los adultos y la fecundidad y la mortalidad prenatal fueron comparables en todos los

grupos. Los cervatos de madres tratadas fueron más pequeños al nacer, registraron una mortalidad neonatal más elevada y un aumento de peso más reducido. Se administró a damaliscos pigargos (*Damaliscus dorcas phillipsi*) dieldrín en los alimentos durante 90 días. Ninguno de los animales que recibió 5 ó 15 mg/kg de alimentos murió durante el período del estudio, pero todos los animales tratados con concentraciones más elevadas murieron en un plazo de 24 días.

La semivida del dieldrín en suelos de clima templado es de unos cinco años. Su persistencia, combinada con la alta liposolubilidad, proporciona las condiciones necesarias para su bioconcentración y bioamplificación en los organismos. Se han notificado factores de bioconcentración de 12500 y 13300 para lebiges (*Lebiges reticulatus*) y el coto escorpión, respectivamente. Es probable que en los organismos acuáticos se dé más una bioconcentración de dieldrín que una bioacumulación. Sus propiedades químicas (baja solubilidad en agua, alta estabilidad y semivolatilidad) favorecen su transporte a larga distancia, habiéndose detectado en el aire, el agua y los organismos del Ártico.

Se han detectado residuos de dieldrín en el aire, el agua, el suelo, los peces, las aves y los mamíferos, con inclusión del ser humano y la leche materna. Dado que el aldrín se convierte fácil y rápidamente en dieldrín en el medio ambiente y en los organismos, las concentraciones de dieldrín detectadas probablemente se deben a la concentración total de ambos compuestos. En Egipto, la ingesta diaria estimada de dieldrina por niños lactantes es de 1,22 µg/kg de peso corporal al día. Los alimentos son la fuente principal de exposición del público general. El dieldrín fue el segundo plaguicida más común detectado en un estudio realizado en los Estados Unidos con leche pasteurizada, apareciendo en 172 de las 806 muestras complejas analizadas, con una concentración máxima de 0,003 ppm. Se detectaron residuos de dieldrín en nueve de 602 (1,5 %) muestras de grasa y huevos de animales domésticos en el Canadá, con un máximo de 0,05 mg/kg. Se detectó asimismo dieldrín en carne española, con residuos de 20 a 40 ppb en la grasa del 8 al 15% de los productos porcinos (carne, chorizos y otros embutidos) y el 28% de las salchichas de pollo frescas. También se encontraron residuos de dieldrín en frijoles de arroz en concentraciones de 3,45 ppb. La ingesta diaria media de aldrín y dieldrín en la India se estimó en 19 µg/persona, superando la ingesta diaria aceptable, de 6,0 µg/60 kg de peso corporal, recomendada por la Reunión Conjunta FAO/OMS sobre Residuos de Plaguicidas (JMPR). Los productos lácteos, como la leche y la mantequilla, y las carnes fueron las fuentes primarias de exposición. En Vietnam se ha estimado que la exposición a través de la ingesta de alimentos es de 0,55 µg/persona.

ENDRÍN

Nombre químico: 3,4,5,6,9,9-hexacloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahidro- 2, 7: 3, 6-dimetanonaft[2,3-b] oxireno.

Sinónimos y nombres comerciales (lista parcial): Compuesto 269, Endrex, Hexadrin, Isodrin Epoxide, Mendrín, Nendrín.

CAS: 72-20-8; fórmula molecular: $C_{12}H_8Cl_6O$; peso molecular: 378 g/mol.

Aspecto: Sólido blanco, inodoro y cristalino en estado puro; color tostado claro, con un ligero olor químico el de calidad técnica.

Propiedades: Punto de fusión: 200°C; punto de ebullición: 245°C (se descompone); K_H : $5,0 \times 10^{-7}$ atm.m³/mol; log Kow=3,21-5,34; solubilidad en agua: 220-260 µg/l a 25°C; presión de vapor: 7×10^{-7} mm de Hg a 25°C.

El endrín es un insecticida foliar utilizado fundamentalmente en cultivos extensivos como el algodón y el maíz. Se ha usado asimismo como rodenticida, contra ratones y campañoles. Los animales lo metabolizan con rapidez y no lo acumulan en la grasa en la misma medida que otros compuestos con estructura semejante. Se puede incorporar a la atmósfera por volatilización y contaminar las aguas superficiales por la escorrentía del suelo. El endrín está prohibido en numerosos países, entre ellos Bélgica, Chipre, el Ecuador, Filipinas, Finlandia, Israel, Singapur, Tailandia y el Togo. Su uso está rigurosamente limitado en muchos otros, como la Argentina, el Canadá, Colombia, Chile, los Estados Unidos, la India, el Japón, Nueva Zelanda, el Pakistán, la Unión Europea y Venezuela.

En un estudio con trabajadores que intervenían en la producción de aldrín, dieldrín y endrín, no se encontró endrín en la sangre de ninguno de ellos, excepto en los casos de sobreexposición aguda accidental. Estos resultados coinciden con los obtenidos en un estudio con 71 trabajadores de una fábrica de endrín de los Estados Unidos. En los datos sobre absentismo, los resultados de las pruebas de la función hepática, la química y la morfología de la sangre, los análisis de orina, las manifestaciones de sensibilización, la incidencia y las pautas de morbilidad, incluida la aparición de crecimiento maligno, no se observaron diferencias entre los trabajadores expuestos a la endrina y los de otras instalaciones de producción de sustancias químicas. En un estudio con trabajadores de una fábrica de aldrín, dieldrín y endrín se encontró un aumento estadísticamente significativo de cáncer de hígado y del tracto biliar, aunque el estudio tuvo algunas limitaciones, como la falta de información sobre la exposición

cuantitativa. Hay pruebas limitadas de que los ciclodienos, como la endrina, pueden deprimir también la respuesta inmunitaria.

La DL50 aguda por vía oral del endrín oscila entre 3 mg/kg de peso corporal en el mono y 36 mg/kg en el cobaya. Se administró endrín en los alimentos a ratas Long-Evans machos y hembras durante tres generaciones. No se observaron diferencias significativas de aspecto, comportamiento, peso corporal y número o tamaño de las camadas. El peso del hígado, el riñón y el cerebro fue normal y no se detectaron anomalías histopatológicas en los animales destetados de la tercera generación. Se señaló un aumento significativo de la mortalidad de las crías de la segunda y la tercera generación de ratas que recibieron con los alimentos 3 mg/kg. No se observaron efectos teratogénicos a concentraciones que no produjesen toxicidad materna. El endrín se metaboliza rápidamente en los animales y es muy poca la que se acumula en la grasa, en comparación con otros compuestos de estructura semejante (incluido su estereoisómero, el diendrín). Se considera que la ruta principal de metabolismo del endrín es la formación de *anti-12* hidroxienendrín. El CIIC ha llegado a la conclusión de que no hay pruebas claras de la carcinogenicidad del endrín para el ser humano y que son sólo limitadas para los animales de experimentación. Por consiguiente, no se puede clasificar este compuesto como carcinógeno para el ser humano (grupo 3).

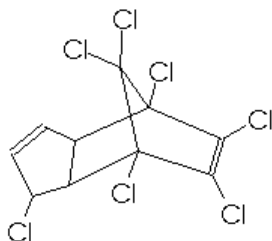
El endrín es muy tóxico para los peces, con valores de la CL50 en la mayoría de los casos inferiores a 1,0 µg/l. Los embriones de *Cyprinodon variegatus* expuestos durante 23 semanas a 0,31 y 0,72 µg/l nacieron antes de tiempo, y todos los expuestos a 0,72 µg/l murieron antes del noveno día de exposición, mientras que los expuestos a 0,31 µg/l inicialmente experimentaron un retraso del crecimiento y algunos murieron. Con la concentración de 0,31 µg/l se registró una disminución de la capacidad reproductora de los supervivientes. No se observaron efectos significativos tras la exposición a un nivel de 0,12 µg/l. La concentración más baja con efectos observados (LOAEL) en los organismos acuáticos fue de 30 ng/l durante 20 días para la reproducción. No se detectaron efectos en la reproducción de patos reales machos y hembras a los que se había administrado endrín con los alimentos en concentraciones de 0, 0,5 y 3,0 mg/kg.

La semivida del endrín en el suelo puede llegar hasta los 12 años, en función de las condiciones locales. Esta persistencia, combinada con un elevado coeficiente de reparto ($\log K_{ow} = 3.21-5.34$), proporciona las condiciones necesarias para la bioconcentración en los organismos. Se registró un factor de bioconcentración de 6400 para *Cyprinodon variegatus* expuestos al endrín desde la fase embrionaria hasta la adulta. Los ejemplares de *Lepomis macrochirus* expuestos a agua con endrín marcado con ^{14}C absorbieron el 91 % del endrín marcado en 48 horas, con una semivida de su eliminación de los tejidos de unas cuatro semanas. En ejemplares de *Leiostomus xanthurus* expuestos a 0,05 µg/l durante cinco meses se registró una concentración de residuos de 78 ng/kg de tejido. Tras 18 días en agua no contaminada, no se detectaron residuos, poniéndose de manifiesto que el endrín desaparece con rapidez de este organismo.

Las propiedades químicas del endrín (solubilidad baja en agua, estabilidad alta en el

medio ambiente y semivolatilidad) favorecen su transporte a larga distancia, habiéndose detectado en el agua dulce del Ártico. La fuente principal de exposición al endrín para la población general son los residuos en los alimentos, pero la ingesta actual es en general inferior a la diaria aceptable, de 0,0002 mg/kg de peso corporal, recomendada por la Reunión Conjunta FAO/OMS sobre Residuos de Plaguicidas (JMPR). En los últimos estudios sobre alimentos no se ha incluido el endrín y, por consiguiente, no se dispone de datos recientes de su vigilancia.

HEPTACLORO



Nombre químico: 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metano-1H-indeno.

Sinónimos y nombres comerciales (lista parcial): Aahepta, Agroceres, Baskalor, Drinox, Drinox H-34, Heptachiorane, Heptagran, Heptagranox, Heptamak, Heptamul, Heptasol, Heptox, Soleptax, Rhodiachlor, Veliscol 104, Veliscol heptachlor.

CAS: 70-44-8; fórmula molecular: $C_{10}H_5Cl_7$; peso molecular: 370 g/mol

Aspecto: Sólido céreo o cristales de color blanco o ligeramente tostado, con olor a alcanfor.

Propiedades: Punto de fusión: 95-96°C (puro), 45-741C (técnico); punto de fusión: 135-145°C a 1-1,5 mm Hg, se descompone a 760 mm Hg; K_H : $2,3 \times 10^{-3}$ atm. mm³/mol; log Koc: 4,38; log Kow: 4,40-5,5; solubilidad en agua: 180 ppb a 25°C; presión de vapor: 3×10^{-4} mm Hg a 20°C.

El heptacloro es un insecticida no sistémico que actúa en el estómago y por contacto, utilizado fundamentalmente contra los insectos del suelo y los termites. Se emplea, asimismo, en la lucha contra los insectos del algodón, los saltamontes y algunas plagas de cultivos, así como para combatir el paludismo. Es un producto muy insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos. Es bastante volátil y, por consiguiente, cabe esperar que una parte pase a la atmósfera. Se une fácilmente a los sedimentos acuáticos y se bioconcentra en la grasa de los organismos vivos. El heptacloro se metaboliza en los animales a epóxido de heptacloro, cuya toxicidad es semejante a la del primero y que puede acumularse también en la grasa de los animales. El uso del heptacloro se ha prohibido en Chipre, el Ecuador, Portugal, Singapur, Suecia, Suiza, Turquía y la Unión Europea. Su empleo está rigurosamente limitado en la Argentina, Austria, el Canadá, Checoslovaquia, Dinamarca, los Estados Unidos, Filipinas, Finlandia, Israel, Japón, Nueva Zelanda y la antigua URSS.

No se dispone de información sobre intoxicación accidental o suicida por heptacloro en el ser humano. Los síntomas en los animales incluyen temblores y convulsiones. En un estudio con trabajadores de una fábrica de heptacloro y endrín se registró un aumento significativo del cáncer de vejiga. Este resultado fue una sorpresa, puesto que en la fábrica no se utilizaban carcinógenos de vejiga conocidos, pero el pequeño número de muertes (3) dificulta la interpretación de esos resultados. No se

observaron muertes por cáncer de hígado o del tracto biliar, aunque la mortalidad provocada por enfermedades cerebrovasculares fue más alta de lo previsto. Hay pruebas limitadas de que los ciclodienos, como el heptacloro, pueden afectar a la respuesta inmunitaria.

La DL50 aguda por vía oral del heptacloro para los animales de laboratorio oscila entre 40 mg/kg de peso corporal en ratas y 116 mg/kg en conejos. Se administraron a grupos de ratas machos y hembras dosis diarias de heptacloro por vía oral a partir de los cuatro meses de edad y durante 200 días. Todos los animales de los grupos con dosis administradas de 50 y 100 mg/kg murieron antes del 101 día de exposición. Tres animales del grupo de 5 mg/kg y uno del testigo murieron antes del final del estudio. Las ratas expuestas a 5 mg/kg sufrieron, a partir del día 501 del estudio, hiperreflexia, disnea y convulsiones. El examen histológico puso de manifiesto una degeneración grasa de las células hepáticas e infiltración grasa moderada del epitelio de los túbulos renales en el grupo al que se habían administrado 5 mg/kg.

En un estudio de reproducción, se dieron a ratas alimentos con heptacloro durante tres generaciones. La mortalidad de las crías del grupo que había recibido 10 mg/kg aumentó ligeramente durante la segunda y la tercera semanas después del nacimiento sólo en la segunda generación. No se observaron efectos adversos con las concentraciones más bajas. La OMS no ha notificado pruebas de teratogenicidad del heptacloro en ratas y conejos. El CIIC ha llegado a la conclusión de que, si bien no hay pruebas suficientes de carcinogenicidad del heptacloro para el ser humano, sí se han encontrado en animales de experimentación. El CIIC ha clasificado el heptacloro como posible carcinógeno humano (grupo 2B).

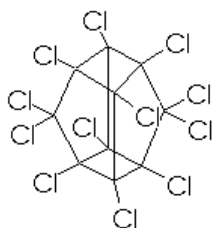
El heptacloro ha estado directamente relacionado con la reducción de varias poblaciones de aves silvestres, entre ellas el ganso canadiense y el cernícalo americano de la cuenca de Columbia, en los Estados Unidos. En una población de gansos canadienses del Refugio Nacional de Flora y Fauna Silvestres, de Umatilla, en Oregón, se registraron casos de reducción de la reproducción y de mortalidad de adultos. Se detectaron residuos de heptacloro epóxido en el cerebro de las aves muertas y en los huevos de los nidos de éxito reproductor escaso. En la misma zona se observó, asimismo, una disminución de la reproducción del cernícalo americano. Se relacionó la presencia de residuos de heptacloro epóxido en los huevos con el descenso de la productividad. La presencia de residuos en los huevos pone de manifiesto que esta sustancia se transfiere a través de la cadena alimentaria, puesto que los cernícalos no se alimentan de semillas, supuesta vía de exposición para los gansos. Las concentraciones en las semillas tratadas fueron inferiores al nivel recomendado, lo que indica que puede haber efectos en las especies silvestres incluso cuando se utiliza de forma responsable.

Se administró a visones heptacloro con los alimentos durante 28 días, seguidos de un período de recuperación de siete días, para determinar su toxicidad subaguda en estos animales. El NOAEL (No-Observed-Adversed-Effect-Level, nivel con efecto adverso no observado) para la mortalidad fue de 50 mg/kg (5,67 mg/kg de peso corporal al día). En los visones tratados con 25 mg/kg de alimentos se observaron

signos de toxicidad, incluidos una disminución del consumo de alimentos y pérdida de peso corporal. En otro estudio, se administraron a visones machos y hembras adultos alimentos con heptacloro durante 181 días (antes y durante el período reproductor) para determinar los efectos en la reproducción. Todos los visones que consumieron alimentos con 25 µg/g (machos y hembras) murieron en un plazo de 88 y 55 días, respectivamente. El LOAEL (Lowest-Observed-Adversed-Effect-Level, nivel con efecto adverso más bajo observado), basada en el crecimiento de las crías, fue de 6,25 µg/g.

La semivida del heptacloro en suelos de clima templado puede llegar a los dos años. Esta persistencia, junto con un elevado coeficiente de reparto ($\log K_{ow} = 4,4-5,5$), proporciona las condiciones necesarias para la bioconcentración del heptacloro en los organismos. Los factores de bioconcentración del heptacloro y el heptacloro epóxido en *Pimephales promelas* fueron de 9500 y 14400, respectivamente. Las propiedades químicas del heptacloro (baja solubilidad en agua, estabilidad alta y semivolatilidad) favorecen su transporte a larga distancia, habiéndose detectado heptacloro y su epóxido en el aire, el agua y los organismos del Ártico.

La OMS indica que los alimentos son la fuente principal de exposición de la población general al heptacloro. Se ha detectado en la sangre de ganado vacuno tanto de los Estados Unidos como de Australia. Se encontró heptacloro en 30 de 241 muestras de ganado vacuno de los Estados Unidos y se descubrieron infracciones del Límite Máximo de Residuo (LMR) en un 0,02% del ganado vacuno australiano. En ambos casos, el heptacloro fue uno de los compuestos organoclorados detectados con mayor frecuencia. En Vietnam se estimó una ingesta diaria de 0,25 µg/persona/día (de heptacloro y de heptacloro epóxido combinados, basada en una persona de 60 kg) y en la India de 0,07 µg/persona/día (de heptacloro sólo).

MIREX

Nombre químico: 1,1a,2,2,3,3a,4,5,5,5a,5b,6-dodecaclorooctahidro-1,3,4-meteno-1 H-ciclobuta [cd] pentaleno.

Sinónimos y nombres comerciales (lista parcial): Dechlorane, Ferriamicide, GC 1283.

CAS: 2385-85-5; fórmula molecular: $C_{10}Cl_{12}$; peso molecular: 540 g/mol.

Aspecto: Sólido cristalino inodoro blanco;

Propiedades: Punto de fusión: 485°C; presión de vapor: 3×10^{-7} mm Hg a 25°C.

El mirex es un insecticida que actúa en el estómago, con escasa actividad por contacto. Se utilizaba principalmente contra las hormigas rojas en la parte sudoriental de los Estados Unidos, pero también se ha usado para combatir los cortadores de hojas en Sudamérica, los termites cosechadores en Sudáfrica, las hormigas cosechadoras occidentales en los Estados Unidos y la chinche harinosa de la piña en Hawai, y se ha investigado su posible utilización contra las avispas amarillas en los Estados Unidos. También se ha empleado como pirorretardante en plásticos, caucho, papel pintado y artículos eléctricos. El mirex es muy resistente a la degradación y muy insoluble en agua y se ha demostrado que se produce bioacumulación y bioamplificación. Debido a su insolubilidad, el mirex se une fuertemente a los sedimentos acuáticos.

No hay informes de lesiones debidas a la exposición al mirex en el ser humano. Se ha notificado la presencia de residuos en el tejido adiposo humano. En seis de 1400 muestras recogidas en 1971-72 en el sur de los Estados Unidos se notificó su presencia a niveles de 0,16-5,94 ppm. Se recogieron muestras en ocho estados sudorientales de los Estados Unidos y se detectaron residuos en el 10,2% de las analizadas, con una media geométrica de 0,286 ppm en los lípidos.

En estudios de toxicidad aguda, la DL50 del mirex por vía oral en ratas oscila entre 600 y 3000 mg/kg, en función del sexo del animal de prueba y de la formulación utilizada. Entre los efectos a corto plazo figuraron una disminución del peso corporal, hepatomegalia, inducción de oxidasas de función mixta y cambios morfológicos en las células hepáticas. Las ratas que recibieron 5 ppm de mirex en los alimentos durante 30 días antes del apareamiento y 90 días después, mostraron una reducción del

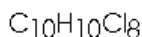
tamaño de la camada y un aumento de la mortalidad parental. En las ratas que recibieron 25 ppm de mirex en los alimentos se observó una reducción del tamaño de la camada y de la viabilidad de las crías recién nacidas, junto con la formación de cataratas. El CIIC ha llegado a la conclusión de que, si bien no hay pruebas suficientes de carcinogenicidad del mirex en el ser humano, dichas pruebas son suficientes en animales de laboratorio. El CIIC ha clasificado el mirex como posible carcinógeno humano (grupo 2B).

Se observó una reducción en la germinación y el nacimiento de varias especies vegetales, que era mayor a medida que se elevaba la concentración de mirex.

También se ha detectado absorción, acumulación y translocación de mirex en diversas especies vegetales. Sin embargo, estos resultados son discutibles, puesto que en general no se conoce que haya absorción y translocación de compuestos lipofílicos como el mirex en plantas. La contaminación de las plantas se produce primordialmente como fenómeno de superficie derivado de la deposición aérea de emisiones o del compuesto volatilizado de la superficie del suelo.

Los crustáceos son los organismos acuáticos más sensibles, con la mayor sensibilidad en los estadios larvarios y juveniles. La mortalidad retardada es característica de la intoxicación por mirex de los crustáceos. También es tóxico para los peces y puede afectar a su comportamiento. El mirex tiene toxicidad a corto plazo para las aves, con valores de la DL50 aguda por vía oral comprendidos entre 1400 mg/kg de peso corporal en el faisán y 10000 mg/kg en la codorniz.

Se considera que el mirex es uno de los plaguicidas más estables y persistentes, con una semivida que puede llegar a 10 años. Esta persistencia, combinada con su carácter lipofílico, proporciona las condiciones necesarias para la bioconcentración del compuesto en los organismos. Se han observado factores de bioconcentración de 2600 y 51400 en el camarón boreal y en *Pimephales promelas*, respectivamente. Las propiedades químicas del mirex (baja solubilidad en agua, alta solubilidad en lípidos, estabilidad elevada y semivolatilidad) favorecen su transporte a grandes distancias, habiéndose detectado mirex en el agua dulce y en organismos terrestres del Ártico. La principal vía de exposición al mirex de la población general es mediante los alimentos, especialmente la carne, el pescado y la caza, siendo la ingesta por lo general inferior a los niveles tolerados establecidos para los residuos. Se encontraron residuos de mirex solamente en una de 806 muestras compuestas de leche recogidas en un estudio sobre la leche pasteurizada de los Estados Unidos. No se detectaron residuos de mirex en ninguna de las muestras de pescado tomadas en Egipto ni en las muestras procedentes de la grasa de animales domésticos de granja de Ontario (Canadá).

TOXAFENO

Nombre químico : Toxafeno

Sinónimos y nombres comerciales (lista parcial): Alitex, Alltox, Attac 4-2, Attac 44, Attac 6, Attac 6-3, Attac 8, Camphechlor, Camphochlor, Camphoclor, Chemphene M5055, canfeno clorado, chloro-camphene, Clor chem T-590, compuesto 3956, Huilex, Kamfochlor, Melipax, Motox, Octachlorocamphene, Penphene, Phenacide, Phenatox, Phenphane, Polychlorocamphene, Strobane-T, Strobane T-90, Texadust, Toxakil, Toxon 63, Toxyphen, Vertac 90%.

CAS: 8022-04-6; fórmula molecular: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_8$; peso molecular: 410 g/mol

Aspecto: Sólido céreo de color amarillo, con un olor semejante al del cloro/terpeno.

Propiedades: Punto de fusión: 65-90°C; punto de ebullición: > 120°C (se descompone); K_H : $6,3 \times 10^{-2}$ atm.m³/mol; log Koc: 3,18 (calculado); log Kow: 3,23-5,50; solubilidad en agua: 550 µg/l a 20°C; presión de vapor: 0,2-0,4 mm Hg a 25°C.

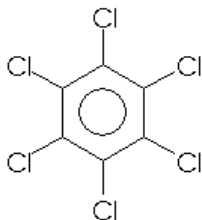
El toxafeno es un insecticida no sistémico y por contacto que se utilizó fundamentalmente en cultivos de algodón, cereales, frutas, nueces y hortalizas. Se ha usado asimismo en la lucha contra las garrapatas y los ácaros del ganado. Se encuentra en el mercado desde 1949 y en 1975 fue el insecticida más utilizado en los Estados Unidos. El toxafeno es muy insoluble en agua y tiene una semivida en el suelo de hasta 12 años. Se ha demostrado su capacidad de bioconcentración en organismos acuáticos y se conoce su transporte atmosférico. El toxafeno está prohibido en 37 países, entre ellos Austria, Belice, Brasil, Corea, Costa Rica, Egipto, la India, Irlanda, Kenya, México, Panamá, República Dominicana, Singapur, Tailandia, Tonga y la Unión Europea. Su empleo está rigurosamente limitado en otros 11 países, incluidos Argentina, Colombia, Dominica, Honduras, Nicaragua, Pakistán, Sudáfrica, Turquía y Venezuela.

En un estudio realizado con voluntarios humanos, se expuso a 25 personas a un aerosol con una concentración aproximada de 1 mg de toxafeno/kg de peso corporal al día en una cámara cerrada durante 13 días. El examen físico y los análisis de sangre y orina no pusieron de manifiesto ningún efecto tóxico. En otro estudio se observó que ocho mujeres que trabajaban en una zona que se había rociado con toxafeno en una concentración de 2 kg/ha presentaban una incidencia mayor de aberraciones cromosómicas (fragmentos acéntricos e intercambios de cromátidas) que los testigos. En el reconocimiento médico anual de 137 trabajadores de una fábrica de toxafeno no se observaron efectos adversos relacionados con la exposición. Igualmente, en un estudio de la mortalidad de 199 personas que habían trabajado con toxafeno se descubrió que ninguna de las muertes parecía estar directamente relacionada con la exposición.

La toxicidad aguda por vía oral del toxafeno oscila entre 49 mg/kg de peso corporal en perros y 365 mg/kg en cobayas. En un estudio de 13 semanas, se administró a ratas toxafeno en los alimentos. Se observó un aumento de la razón peso del hígado/peso corporal y de la actividad de las enzimas microsomales hepáticas en las ratas que recibieron 500 ppm. Se detectaron cambios histológicos dependientes de la dosis en el riñón, la tiroides y el hígado. Se determinó una NOAEL de 4,0 ppm (0,35 mg/kg). En otro estudio, se dio a perros paches toxafeno en los alimentos durante 13 semanas. La razón peso del hígado/peso corporal y la concentración de fosfatasa alcalina aumentaron en los perros a los que se administraron 5,0 mg/kg. Se detectaron cambios histológicos dependientes de la dosis entre ligeros y moderados en el hígado y la tiroides. Se calculó una NOAEL para los perros de 0,2 mg/kg. En un estudio de reproducción de dos camadas de una generación se administró a ratas machos y hembras toxafeno en los alimentos durante un total de 13 semanas. El CIIC ha llegado a la conclusión de que no hay pruebas claras de la carcinogenicidad del toxafeno en el ser humano, pero sí hay pruebas suficientes en los animales de experimentación. El CIIC ha clasificado el toxafeno como posible carcinógeno humano (grupo 2B).

Básicamente, el toxafeno no es fitotóxico. En general se han detectado efectos tóxicos solamente en concentraciones muy superiores a las recomendadas para el uso. Es muy tóxico, con valores de la CL50 a las 96 horas comprendidos entre 1,8 µg/l en la trucha irisada y 22 µg/l en *Lepomis macrochirus*. La trucha de arroyo expuesta al toxafeno durante 90 días experimentó una reducción del peso del 46% con 0,039 µg/L, la concentración más baja utilizada. La viabilidad de los huevos de las truchas hembras disminuyó considerablemente con la exposición a concentraciones de 0,075 µg/l o superiores. La exposición prolongada a 0,5 µg/l redujo a cero la viabilidad de los huevos. Las hembras de *Phasianus colchicus* que recibieron 300 mg de toxafeno/kg de alimentos experimentaron una reducción de la puesta de huevos y de la capacidad de eclosión de éstos.

La semivida del toxafeno en el suelo varía entre 100 días y 12 años, en función del tipo de suelo y el clima. Esta persistencia, junto con un elevado coeficiente de reparto ($\log K_{ow} = 3,23-5,50$), indica que es probable su bioconcentración. Se han registrado factores de bioconcentración de 4247 y 76000 en la gambusia y la trucha de arroyo, respectivamente. Las propiedades químicas del toxafeno (baja solubilidad en agua, alta estabilidad y semivolatilidad) favorecen su transporte a larga distancia, habiéndose detectado en el aire del Ártico. La exposición de la población general es fundamentalmente a través de los alimentos, pero las concentraciones detectadas suelen estar por debajo de los límites máximos de residuos. Debido a que se está prohibiendo en numerosos países, en los recientes estudios de alimentos no se ha incluido en general el toxafeno y, por consiguiente, no se dispone de datos de vigilancia recientes.

HEXACLOROBENCENO (HCB)**Nombre químico:** Hexaclorobenceno**Nombres comerciales (lista parcial):** Amaticin, Anticarie, Buntcure, Bunt-no-more, Co-op hexa, Granox, No bunt, Sanocide, Smut-go, Sniecotox**CAS:** 118-74-1; fórmula molecular: C_6Cl_6 ; peso molecular: 282 g/mol.**Aspecto:** Cristales monoclinicos blancos o sólido cristalino.**Propiedades:** Punto de fusión: 227-230°C; punto de ebullición: 323-326°C (se sublima); K_H : $7,1 \times 10^{-3}$ atm.m³/mol a 20°C; log Koc: 2,56-4,54; log Kow: 3,03-6,42; solubilidad en agua: 40 µg/l a 20°C; presión de vapor: $1,089 \times 10^{-5}$ mm Hg a 20°C.

El hexaclorobenceno (HCB) es un fungicida que se introdujo por primera vez en 1945 para el tratamiento de las semillas, especialmente en la lucha contra la caries del trigo. El HCB es también un producto secundario de la fabricación de productos químicos industriales como el tetracloruro de carbono, el percloroetileno, el tricloroetileno y el pentaclorobenceno. Es una impureza conocida de algunos plaguicidas, como el pentaclorofenol y el dicloram, y puede presentarse como contaminación en otros. Es muy insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos. Es bastante volátil, por lo que cabe esperar que en parte pase a la atmósfera. Es muy resistente a la degradación y tiene un elevado coeficiente de reparto (log Kow=3,03-6,42), y debido a ello se sabe que se bioconcentra en la grasa de los organismos vivos. El HCB está prohibido en Alemania, Austria, Bélgica, Checoslovaquia, Dinamarca, Hungría, Liechtenstein, los Países Bajos, Panamá, el Reino Unido Suiza, Turquía, la Unión Europea y la URSS. Está rigurosamente limitado o se ha retirado voluntariamente en la Argentina, Nueva Zelanda, Noruega y Suecia.

El episodio más llamativo en relación con los efectos del HCB en el ser humano se refiere a la ingestión de semillas tratadas con este producto en la región oriental de Turquía entre 1954 y 1959. Las personas que consumieron semillas tratadas experimentaron una serie de síntomas, por ejemplo lesiones cutáneas fotosensibles, hiperpigmentación, hirsutismo, cólicos, debilidad grave, porfirinuria y debilitamiento. Entre 3000 y 4000 personas contrajeron porfiria túrcica, trastorno de la biosíntesis de hemo. La mortalidad llegó al 14%. Las madres que ingirieron las semillas transmitieron el HCB a sus hijos a través de la placenta o de la leche. Los niños nacidos de estas mujeres contrajeron "pembe yara" o úlceras rosadas, con un índice de mortalidad notificado de alrededor del 95%. En un estudio con 32 personas realizado 20 años después del brote se puso de manifiesto que la porfiria podía persistir durante años después de la ingestión de HCB. En un pequeño estudio transversal de trabajadores expuestos al HCB no se encontraron pruebas de porfiria

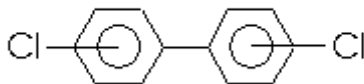
cutánea ni de ningún otro efecto adverso relacionado con la exposición durante un período de uno a cuatro años.

La toxicidad aguda del HCB para los animales de laboratorio es bastante baja, con valores de la DL50 aguda por vía oral que oscilan entre más de 2600 mg/kg de peso corporal en los conejos y 4000 mg/kg en los ratones. Se ha notificado la aparición de porfiria, lesiones cutáneas, hiperexcitabilidad y cambios en el peso, en la actividad enzimática y en la morfología del hígado relacionados con la toxicidad subcrónica del HCB. Se ha informado asimismo que éste estimula el sistema inmunitario en la rata y lo suprime en el ratón. También se ha señalado que produce efectos adversos en la reproducción y en el tejido reproductor. En las ratas hembras que recibieron HCB con los alimentos se produjo la muerte de las crías, con una DL50 a los 21 días de 100 ppm. Se realizó un estudio de reproducción de cuatro generaciones en ratas a las que se dio HCB con los alimentos. El HCB afectó a la reproducción reduciendo el número de camadas, su tamaño y el número de crías que sobrevivieron hasta el destete. En un estudio separado realizado con ratones CD-1, se relacionó una concentración de 100 mg de HCB/kg de peso corporal al día con casos de paladar hendido y algunas malformaciones renales. La exposición al HCB de macacos de Java en varios estudios ha producido cambios degenerativos del epitelio superficial del ovario, supresión de la progesterona del suero, atrofia de la corteza del timo, disminución del número de linfocitos, cambios degenerativos en el ovario y el riñón y cambios degenerativos compatibles con la porfiria tardía en el hígado,. El CIIC ha llegado a la conclusión de que, si bien no hay pruebas claras de carcinogenicidad del HCB en el ser humano, las pruebas son suficientes en los animales de experimentación. El CIIC ha clasificado el HCB como posible carcinógeno humano (grupo 2B).

No es probable que el HCB produzca efectos toxicológicos directos en animales acuáticos en concentraciones de saturación o inferiores (alrededor de 5µg/l) en el agua. Con una exposición a una concentración de 4,8 µg de HCB/l durante 32 días, no se observaron efectos a lo largo de las fases embrionaria y juvenil del desarrollo de *Pimephales promelas*, obteniéndose un NOAEL de 4,8 µg/l. Se expusieron *Daphnia magna*, los anfípodos *Hylela azeteca* y *Gammarus lacustris*, el anélido *Lumbricus variegatus* y *Pimephales promelas* a una concentración de saturación de HCB (5µg/l) durante 68 días. No se observaron efectos en la supervivencia, el crecimiento o la reproducción. Se suministró a la codorniz japonesa adulta (*Coturnix japonica*) HCB en los alimentos durante 90 días, produciéndose un aumento de la mortalidad con 100 µg/kg de alimentos y una reducción significativa de la tasa de eclosión con 20 µg/g. Con 5 µg/g se observó un aumento de peso del hígado, ligeras lesiones hepáticas y aumento de la excreción fecal de coproporfirina. En experimentos realizados con visones (*Mustela vison*) y hurones europeos (*Mustela putorius furo*) a los que se suministró HCB en los alimentos se encontró que se producía mortalidad de adultos con las dosis más altas (125 y 625 mg de HCB/kg de alimentos), así como una reducción del tamaño de la camada, un porcentaje mayor de muerte prenatal, aumento de la mortalidad de las crías y reducción de su crecimiento. En general, el visón fue más sensible al HCB que el hurón. Los resultados de otro estudio pusieron de manifiesto que la exposición *in utero* producía una mortalidad más alta de las crías que la registrada a través de la leche materna.

El HCB es muy persistente. La semivida estimada en el suelo a partir de la degradación aerobia y anaerobia varía entre 2,7 y 22,9 años. Esta persistencia, junto con un coeficiente de reparto elevado ($\log K_{ow} = 3,03-6,42$), proporciona las condiciones necesarias para la bioconcentración del HCB en los organismos. Se han notificado factores de bioconcentración de 22000 y 106840 en *Pimephales promelas* y *Lumbricus variegatus*, respectivamente. Las propiedades químicas del HCB (baja solubilidad en agua, alta estabilidad y semivolatilidad) favorecen su transporte a larga distancia, habiéndose detectado en el aire, el agua y los organismos del Artico.

El HCB está en todos los compartimentos del medio ambiente y su presencia se ha determinado en alimentos de todo tipo. Era uno de los dos compuestos organoclorados detectados en todas las muestras de carne y productos cárnicos españoles examinados, con concentraciones medias que oscilaban entre 8 ppb (peso de la grasa) en productos porcinos (jamón curado) a 49 ppb en el cordero, con un nivel máximo de 178 ppb en éste. En un programa de vigilancia se detectó HCB en 13 de 241 muestras de suero de ganado vacuno de carne de Colorado, con una concentración media de 3,1 ppb. En un estudio de leche pasteurizada de los Estados Unidos se detectó HCB en 8 de 806 muestras compuestas de leche. En un estudio de alimentos de la India se encontraron concentraciones medias de HCB que oscilaban entre 1,5 ng/g (peso de la grasa) tanto en el aceite como en la leche y 9,1 ng/g en el pescado y los camarones, con una concentración máxima de 28 ng/g en estos dos y una ingesta diaria estimada de 0,13 µg/persona. La concentración media de residuos de HCB en alimentos de Vietnam variaba entre 0,28 ng/g (peso de la grasa) en las legumbres y 27 ng/g en el caviar, con una ingesta diaria estimada de 0,10 µg/persona.

BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs)

Nombres comerciales de distintas mezclas (lista parcial): Aroclor, Pyranol, Pyroclor, Phenochlor, Pyralene, Clophen, Elaol, Kanechlor, Santotherm, Fenchlor, Apirolio, Sovol.

Nº de CAS: 1336-36-3

<i>Grupo de Compuestos Análogos</i>	<i>Peso Molecular</i>	<i>Presión de Vapor (Pa)</i>	<i>Solubilidad en agua (g/m³)</i>	<i>Log Kow*</i>
Monoclorobifenilo	188,7	0,9-2,5	1,21-5,5	4,3-4,6
Diclorobifenilo	223,1	0,008-0,60	0,06-2,0	4,9-5,3
Triclorobifenilo	257,5	0,003-0,22	0,015-0,4	5,5-5,9
Tetraclorobifenilo	292,0	0,002	0,0043-0,010	5,6-6,5
Pentaclorobifenilo	326,4	0,0023-0,051	0,004-0,02	6,2-6,5
Hexaclorobifenilo	360,9	0,0007-0,012	0,0004-0,0007	6,7-7,3
Heptaclorobifenilo	395,4	0,00025	0,000045-0,0002	6,7-7,0
Octaclorobifenilo	429,8	0,0006	0,00018-0,0012	7,2-8,16
Nonaclorobifenilo	464,2		0,0018-0,0012	7,2-8,16
Decaclorobifenilo	498,7	0,00003	0,000001-0,000761	8,26

* log Kow: logaritmo de la constante octanol- agua.

Los bifenilos policlorados (PCBs) son mezclas de hidrocarburos clorados que se han utilizado en abundancia desde 1930 en diversas aplicaciones industriales, por ejemplo como material aislante de transformadores y condensadores grandes, fluidos de intercambio térmico, aditivos de pinturas, papel autocopiante y plásticos. El interés de los PCBs para aplicaciones industriales radica en la inercia química, la resistencia al calor, la no inflamabilidad, la baja presión de vapor y la alta constante dieléctrica. Existen **209 PCBs posibles congéneres**, desde los tres isómeros

monoclorados hasta el isómero decaclorobifenilo completamente clorado. Generalmente, la solubilidad en agua y la presión de vapor disminuyen con el aumento de las sustituciones y la liposolubilidad se eleva a medida que hay más sustituciones de cloro. En el medio ambiente es más probable encontrar los PCBs unidos a componentes orgánicos del suelo, sedimentos y tejidos biológicos, o bien al carbono orgánico disuelto en sistemas acuáticos, más que en solución acuosa. Los PCBs se volatilizan de la superficie del agua a pesar de su baja presión de vapor, en parte como consecuencia de su hidrofobia; el transporte atmosférico, por consiguiente, puede ser una ruta importante para la distribución de los PCBs en el medio ambiente.

La toxicidad de los PCBs depende del número y la posición de los átomos de cloro, puesto que la sustitución en la posición *orto* dificulta la rotación de los anillos. Los PCBs sin sustitución en *orto* se consideran, en general, como coplanares y todos los demás como no coplanares. Los PCBs coplanares, como las dioxinas y los furanos, se unen al receptor AL y de esta manera pueden producir efectos semejantes a los de las dioxinas, además de los efectos propios del receptor AL que comparten con los PCBs no coplanares (por ejemplo, inductor de tumores). Se ha notificado una asociación entre la exposición elevada a mezclas de PCBs y alteraciones en las enzimas hepáticas, hepatomegalia y efectos dermatológicos como exantema y acné. Los efectos adversos están relacionados fundamentalmente con concentraciones elevadas en sangre.

La contaminación del aceite de arroz por PCBs en el Japón (1968) y Taiwán (1979) dio lugar a la exposición de un gran número de personas a éstos y sus contaminantes PCDF. Los signos y síntomas de la exposición debida a estos accidentes incluyen el agrandamiento e hipersecreción de las glándulas de Meibomio de los ojos, inflamación de los párpados y pigmentación de las uñas y las membranas mucosas, a veces acompañadas de fatiga, náuseas y vómitos. Luego apareció hiperqueratosis y oscurecimiento de la piel, con hipertrofia folicular y erupción acneiforme, a menudo con una infección secundaria por estafilococos. Los niños nacidos hasta siete años después de la exposición materna en el accidente de Taiwán mostraron hiperpigmentación, uñas deformes y dientes natales, retraso del crecimiento intrauterino, escaso desarrollo cognitivo hasta los siete años de edad, problemas de comportamiento y niveles de actividad más elevados. Los niños afectados parecían "normalizarse" a los 12 años de edad. Los niños nacidos entre siete y 12 años después de la exposición materna tuvieron un ligero retraso del crecimiento, pero no diferencias de comportamiento. Los efectos observados en estos niños probablemente se deben a la persistencia de los PCBs en el cuerpo humano, como resultado de la larga exposición prenatal mucho después de la exposición materna. Estos efectos concuerdan con las observaciones de deficiencias en la memoria reciente durante la primera infancia de los niños expuestos en la fase prenatal, debido a que sus madres habían consumido una gran cantidad de pescado procedente de la pesca deportiva en el lago Michigan, que contenía PCBs entre otros COPs.

Las personas expuestas en el accidente de Yucheng tenían una resistencia baja y padecieron diversas infecciones. Los exámenes durante el primer año pusieron de

manifiesto una reducción de la concentración de IgM e IgA, una disminución del porcentaje de células T totales, células T activas y células T auxiliares, pero fueron normales los porcentajes de células B y células T supresoras; supresión de la respuesta de tipo retardado a antígenos de recuerdo; aumento de la proliferación espontánea de linfocitos y elevación de la linfoproliferación ante ciertos mitógenos. Tres años más tarde habían desaparecido algunos efectos, pero no todos. La mortalidad por cáncer de hombres y mujeres que trabajaban en la fabricación de condensadores eléctricos aumentó considerablemente. En los trabajadores varones se observó un aumento significativo de los neoplasmas hematológicos y de los casos de cáncer gastrointestinal. Se detectó un incremento no significativo del cáncer de pulmón. Sin embargo, el estudio se vio limitado por el escaso número de muertes.

Los PCBs tienen una toxicidad aguda baja para los animales de laboratorio, con valores de la DL50 aguda por vía oral en ratas que oscilan entre 2 y 10 g/kg de peso corporal. Los efectos se manifiestan fundamentalmente en la exposición crónica. Se han observado efectos en el hígado, la piel, el sistema inmunitario, el sistema reproductor, el tracto gastrointestinal y la tiroides relacionados con la exposición a mezclas de PCBs o compuestos análogos aislados. Se han detectado efectos adversos en la reproducción en varios estudios realizados con monos expuestos a PCBs, por ejemplo peso bajo al nacer, hiperpigmentación de la piel, trastornos del comportamiento, atrofia del timo y de los ganglios linfáticos, hipoplasia de la médula ósea e hiperplasia de la mucosa gástrica. Monas rhesus a las que se administró Aroclor 1016 en los alimentos procrearon tras siete meses de exposición alimentaria. El peso neonatal del grupo que recibió 1,0 ppm se redujo notablemente. No se han observado efectos teratogénicos de los PCBs en estudios con ratas y primates no humanos que recibieron estos compuestos por vía oral durante los períodos críticos de la organogénesis. Se ha detectado un efecto inhibitor moderado, pero estadísticamente significativo, del sistema inmunitario de los monos rhesus como resultado de la exposición crónica a concentraciones bajas de Aroclor 1254, pudiendo deberse a la función alterada de las células T y/o los macrófagos. El CIIC ha llegado a la conclusión de que las pruebas de carcinogenicidad de los PCBs en el ser humano son limitadas y que hay pruebas suficientes en los animales de experimentación. Por consiguiente, los PCBs se clasifican como probables carcinógenos humanos (grupo 2ª, que significa que los estudios realizados permiten clasificar el agente como probablemente carcinógeno en humanos).

Los PCBs son tóxicos para los organismos acuáticos, con valores de la CL50 a las 96 horas que oscilan entre 0,015 mg/l en *Pimephales promelas* y 2,74 mg/l en *Lepomis macrochirus*. Se expusieron ejemplares de *Pimephales promelas* a Aroclor 1242, 1248 y 1254 en una biovaloración de flujo continuo durante nueve meses. La reproducción se produjo a concentraciones de 5,4 µg de Aroclor 1242/l e inferiores, pero los resultados fueron muy variables. En los peces expuestos a una concentración de 1,8 µg de Aroclor 1254/l se observó una reducción significativa del desove. Los peces son más sensibles a los efectos de las dioxinas, los furanos y los PCBs en las fases iniciales de la vida. Concentraciones del orden de ppb de estos productos químicos estructuralmente relacionados entre sí producen en los huevos de la trucha lacustre y la irisada toxicidad que se manifiesta por la mortalidad de los alevines vesiculados, debido a la aparición de edemas en la vesícula vitelina y

hemorragias.

Los PCBs tienen una toxicidad aguda baja para las aves, con valores de la CL50 en los alimentos a los cinco días que van de 747 mg/kg de alimentos en la codorniz a >5 000 mg/kg en diversas especies. Las gallinas productoras de pollos de asar y las leghorn a las que se administró con los alimentos Aroclor 1242 durante una semana experimentaron una reducción de la capacidad de eclosión, y los efectos se mantuvieron una vez que la exposición había concluido.

Hay cada vez más pruebas que relacionan los hidrocarburos aromáticos halogenados persistentes, como los PCBs, con efectos en la reproducción e inmunotóxicos en la fauna silvestre. Se dio a dos grupos de 12 focas hembras (*Phoca vitulina*) como alimento pescado procedente de la zona occidental del mar de Wadden y del Atlántico noreste. El análisis de los residuos mostró diferencias estadísticamente significativas entre los dos tipos de alimentación por lo que se refiere a los PCBs y el DDE. La ingesta diaria media del primer grupo fue de 1,5 mg de PCBs y 0,4 mg de DDE y la del segundo grupo de 0,22 mg y 0,13 mg. Se aparearon las hembras con machos no expuestos y el éxito de la reproducción fue considerablemente menor en el primer grupo. Los visones que recibieron durante cinco meses una alimentación compuesta en un 30% por salmón plateado del lago Michigan que contenía entre 10 y 15 ppm de PCBs no lograron parir, al igual que los que recibieron alimentos que contenían 5 ppm de Aroclor 1254. Los signos clínicos y las lesiones observados en los visones que recibieron como alimento salmón plateado del lago Michigan fueron anorexia, sangre en las heces, hígado adiposo, degeneración renal y úlceras gástricas, semejantes a los de los que recibieron alimentos complementados con PCBs.

La degradación de los PCBs en el medio ambiente depende fundamentalmente del grado de cloración del bifenilo, aumentando la persistencia al incrementarse el número de átomos de cloro. La semivida de los PCBs sometidos a fotodegradación oscila entre 10 días para un monoclorobifenilo y 1,5 años para un heptacloroobifenilo. La persistencia de los PCBs, combinada con el elevado coeficiente de reparto de varios isómeros (Kow entre 4,3 y 8,26) proporciona las condiciones necesarias para su bioacumulación en los organismos. Se han notificado factores de bioconcentración de 120000 y 270000 en *Pimephales promelas*. Los factores de concentración en peces expuestos a PCBs a través de los alimentos fueron inferiores a los que presentaron los expuestos a estos productos a través del agua, lo que indica que los PCBs se bioconcentran (se absorben directamente del agua), en contraposición a la bioacumulación (se absorben mediante el agua y en los alimentos). Las propiedades químicas de los PCBs (baja solubilidad en agua, alta estabilidad y semivolatilidad) favorecen su transporte a larga distancia, habiéndose detectado su presencia en el aire, el agua y los organismos del Ártico.

La fuente principal de exposición de la población general a los PCBs son los alimentos, especialmente el pescado. Se detectaron residuos de PCBs en el 8,5% de las muestras, con un máximo de 0,30 mg/kg de grasa, obtenidas durante un estudio de la grasa de los animales de granja domésticos de Ontario (Canadá), entre 1986 y 1988. En un estudio de los alimentos realizado en Vietnam, los niveles más elevados

de PCBs se encontraron en el pescado y los mariscos, con concentraciones de 760 y 1400 ng/g de grasa. Las fuentes principales de exposición a los PCBs en los alimentos vietnamitas son los cereales (incluido el arroz) y las hortalizas, y la ingesta diaria de 3,7 µg/persona es comparable a la de algunos países industrializados. En un estudio de los alimentos realizado en la India se encontró asimismo que las concentraciones más elevadas de PCBs se daban en el pescado, con un promedio de 330 ng/g de grasa. También en este caso, la fuente principal de ingesta de PCBs a través de los alimentos (0,86 g/persona al día) fueron los cereales y el aceite vegetal.

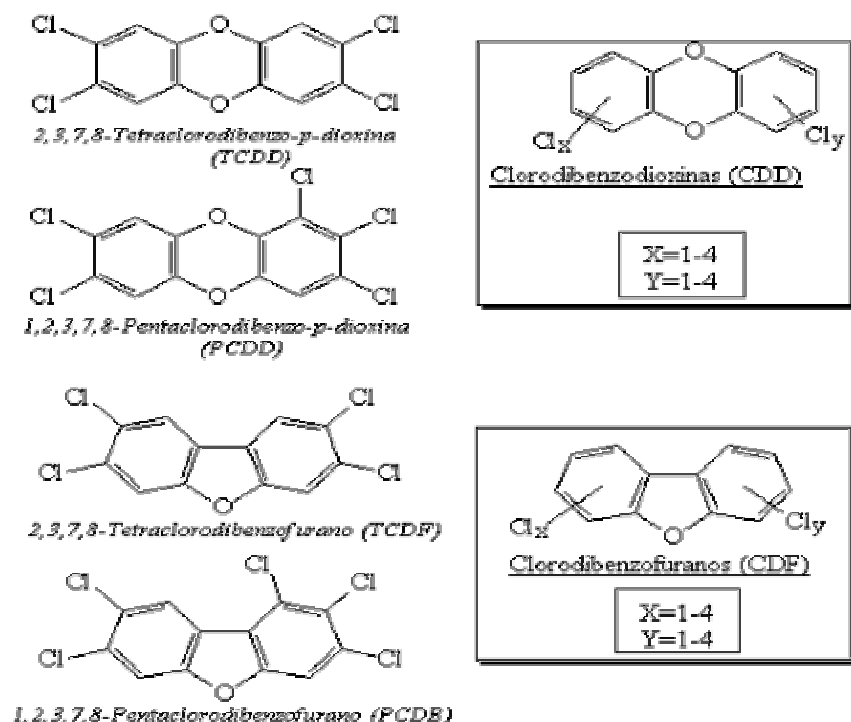
DIOXINAS Y FURANOS (PCDDs y PCDFs)

Las policlorodibenzodioxinas (PCDDs) y los policlorobenzofuranos (PCDFs), ambos genéricamente denominados dioxinas, son éteres aromáticos policlorados de estructura y propiedades similares, que comprenden, como hemos dicho, a un total de 210 compuestos. Su estructura básica consta de dos anillos bencénicos unidos entre sí. En el caso de los PCDFs esta unión se realiza por medio de un átomo de oxígeno y un enlace carbono-carbono, mientras que en el caso de los PCDDs, dicha unión se produce a través de dos átomos de oxígeno. Ambas uniones le confieren a las moléculas una configuración espacial bastante plana.

Los anillos pueden presentar distintos grados de cloración, siendo el número de átomos de cloro entre 1 y 8. Asimismo estos átomos pueden estar unidos a diferentes carbonos, resultando así un gran número de isómeros no equivalentes.

En total, son posibles 135 combinaciones no equivalentes para los PCDFs y 75 para los PCDDs. Junto con las dioxinas propiamente dichas, existen otros grupos de sustancias químicamente relacionadas, que frecuentemente están asociadas a las dioxinas en lo referente a aspectos de toxicidad ambiental y humana, se trata de los clorodibenzofuranos (CDF) y policlorobifenilos (PCBs).

En la siguiente figura se esquematizan las estructuras básicas de estos compuestos:



Debido a esta similitud estructural entre los PCDDs y los PCDFs, ambos grupos presentan unas propiedades físico-químicas análogas: son sólidos cristalinos de color

blanco, con puntos de fusión y ebullición relativamente elevados (entre 100°C y 300°C), muy estables térmicamente (especialmente aquellos que presentan cuatro o más átomos de cloro), tienen una presión de vapor de entre 1.2×10^{-2} y 1.0×10^{-10} Pa, característica esta que les hace poco volátiles; además, sólo se descomponen a temperaturas bastante elevadas (750°C en el caso de la 2378-TCDD). Esta es la razón por la cual son tan difíciles de destruir en los procesos de combustión, y su formación se ve favorecida termodinámicamente en los procesos térmicos en los cuales intervengan compuestos clorados.

Las dioxinas y furanos son bastante inertes químicamente, y son contaminantes típicamente persistentes una vez liberados en el medio ambiente, aunque pueden experimentar reacciones fotoquímicas de degradación en condiciones apropiadas. No obstante, pueden persistir durante décadas en las capas del suelo no expuestas al sol; en ese caso, o cuando se incorporan a las corrientes hídricas, son prácticamente inalterables persistentes y bioacumulables, de donde reciben la denominación de contaminantes orgánicos persistentes (COPs).

Otra de sus características importantes es su lipofilia, que les permite acumularse en los tejidos ricos en lípidos del organismo de los seres vivos, y que les hace solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos y la gran insolubilidad en agua pura ($\leq 0,12$ ppb), decreciendo la solubilidad cuanto mayor es el número de átomos de cloro.

Evaluación del riesgo ante la presencia de dioxinas

Algunos PCDFs/PCDDs presentan una toxicidad extraordinariamente elevada, observándose dosis letales muy bajas en animales. Además, también se ha demostrado la capacidad de estos compuestos para producir cáncer, mutaciones y malformaciones fetales en diferentes especies animales. Sin embargo, respecto al efecto tóxico sobre los seres humanos, se dispone de datos muy limitados, desconociéndose la dosis de exposición.

Se ha comprobado que el grado de toxicidad de un PCDF o de un PCDD varía no sólo en función del grado de cloración, sino que también está influenciada por la posición de los átomos de cloro en la molécula, es decir, del isómero correspondiente. Los estudios toxicológicos con animales han demostrado que los isómeros más tóxicos son aquellos que tienen ocupadas simultáneamente las posiciones 2,3,7 y 8. Aunque de los 210 posibles PCDFs y PCDDs, sólo existen un total de 17 isómeros que presentan esta configuración y, por consiguiente, presentan un mayor interés desde el punto de vista toxicológico.

En la mayoría de los casos de intoxicación detectados, ha sido la dioxina 2,3,7,8 TCDD, llamada T4CDD o "*dioxina de Seveso*", a la que se ha atribuido el origen de la intoxicación. De hecho la 2,3,7,8 TCDD, está identificada como el más potente compuesto tóxico de los generados por el hombre.

La similitud de los aspectos toxicológicos de estos productos ha permitido establecer un parámetro para poder definir la toxicidad relativa de cada uno de ellos. Se trata

del Factor de Equivalencia Tóxica o **TEF** (del inglés *Toxic Equivalency Factor*), que utiliza a la TCDD (2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina) como referencia, asignándole el valor 1. La utilización de este factor presupone que la toxicidad es aditiva, asumiendo, por tanto, que la toxicidad de una mezcla es igual a la suma de la toxicidad individual de cada uno de los isómeros y congéneres que la forman.

Sin embargo, se ha desarrollado otro parámetro que facilita la determinación de los riesgos y el control sobre la exposición en mezclas. Este parámetro es conocido como Concentración Equivalente Tóxica o **TEQ** (del inglés *Toxic Equivalents Concentration*), que combina los correspondientes valores TEF para cada uno de los componentes individuales presentes en la mezcla, con su concentración en la misma, esto es, la evaluación de la suma ponderada de la concentración por la toxicidad de cada congénere.

Existen diferentes Factores de Equivalencia Tóxica propuestos por diferentes organismos, y que se diferencian entre ellos en el sistema de ponderación que aplican a cada isómero, aunque el más comúnmente empleado es el Factor de Equivalencia Tóxica Internacional (i-TEF), que sólo asigna TEFs a los 17 isómeros 2,3,7,8 sustituidos, que son los más tóxicos y, sin embargo, no asigna ningún TEF a los 193 PCDD/Fs restantes, pues los considera toxicológicamente no significativos. En la actualidad presentan mayor aceptación el plan de los i-TEF establecidos por el Grupo de Trabajo OTAN/DCSM sobre dioxinas y compuestos relacionados como factores internacionales de equivalencia de toxicidad (i-TEF) (OTAN/DCSM 1988, CUT et al. 1990) y el plan establecido por el grupo de trabajo OMS/PCS que ha reevaluado los i-TEF y ha establecido un nuevo plan; las diferencias entre ellos se pueden observar en la tabla siguiente, donde los valores en negrita son los que varían en ambos métodos:

Congénere	i-TEF	OMS-TEF
2,3,7,8-Cl ₄ DD	1	1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	0,01	0,01
Cl ₈ DD	0,001	0,0001
2,3,7,8-Cl ₄ DF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	0,05	0,05
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	0,01	0,01
Cl ₈ DF	0,001	0,0001

En España, el RD 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos, (transposición de la Directiva 2000/76/CE) establece los factores de equivalencia tóxicos para los 17 PCDD/Fs más contaminantes, que coinciden con los de la propia

directiva, y con los i-TEF de la OTAN. Estos i-TEF son los que se emplean para valorar los resultados del presente inventario.

La investigación ha demostrado que los compuestos organoclorados, tales como el hexaclorobenceno (HCB), el diclorodifenil dicloroetano (p,p'-DDE) y los Policlorobifenilos (PCBs) son, como las dioxinas, compuestos ubicuos en la naturaleza que se incorporan al organismo humano principalmente a través de la dieta. En la actualidad la mayoría de los productos policlorados están prohibidos en su utilización; sin embargo, todavía persisten utilizaciones en menor escala.

Se desconoce cuál es la evolución temporal de la dosis interna en seres humanos. Unos trabajos sugieren una reducción paulatina con el tiempo, otros una situación de estabilización, y, en ocasiones, incluso un aumento.

Por el posible impacto que estos compuestos pueden tener sobre la salud será necesario, en el futuro, esclarecer con estudios basados en datos de exposición reales, cuáles son las concentraciones de estos compuestos en la población. El Convenio de Estocolmo, cuya implementación está pendiente en muchos países, es una buena oportunidad para mejorar la información existente sobre las concentraciones de compuestos organoclorados.

Efectos tóxicos en el hombre. Hoy en día, toda la población humana está expuesta en mayor o menor medida, a la presencia de dioxinas y análogos en el medio ambiente, debido a la contaminación existente. Ésta será mayor en las zonas industriales y urbanas que en las zonas rurales. Además, existe otra población que puede estar expuesta ocasionalmente a unos niveles superiores de PCDD/Fs, debido a una exposición profesional (ocupacional) o accidental.

La contaminación de origen accidental tiene un conocido antecedente. Se trata del accidente acaecido en 1976 en una planta de fabricación de triclorofenol en Seveso (Italia) el 10 de julio en la planta química ICMESA. Una explosión accidental en un reactor destinado a la producción de 2,4,5-T produjo la liberación de una nube de materia tóxica con un contenido de 2,3,7,8-TCDD estimado en 250 g. Esta nube se extendió por una amplia zona contaminando suelos y vegetación y afectando a más de 17.000 personas, y provocó víctimas mortales, así como numerosos casos de intoxicación, que en el caso de mujeres embarazadas se tradujeron en abortos y malformaciones congénitas graves en los niños nacidos. En Seveso, los niveles de TCDD alcanzaron cifras de hasta 56.000 pg (0,056 µg) por cada g tejido graso.

También se puede producir contaminación accidental cuando se producen fuegos de material eléctrico que utiliza como aislantes productos con PCBs.

La exposición ocupacional es la presente en los trabajadores de fábricas de clorofenoles, que han sufrido exposiciones crónicas a los PCDD/Fs superiores al resto de la población.

Sin embargo, debido al carácter esporádico de este tipo de exposición y al bajo número de individuos afectados por el mismo, el foco de principal atención es el

debido a la exposición humana a la contaminación de fondo, debido a que afecta a todo el mundo y tiene lugar durante toda la vida del individuo.

Para evaluar el riesgo debido a esta exposición hay que identificar las vías de entrada en el organismo, los niveles acumulados en el mismo y las características de estos compuestos en cuanto a metabolización y degradabilidad.

Existen tres vías de entrada en el organismo, que son:

- Ingestión oral: es la principal vía de acceso, representando aproximadamente el 90-95% del total de PCDD/Fs que se asimilan. Esta contaminación se debe, fundamentalmente, a la consumición de alimentos y bebidas de uso común en la dieta humana. Sin embargo, no todos los alimentos contienen una proporción similar de estos contaminantes. Así, las frutas y verduras contienen niveles muy bajos (0,02-0,05 pg i-TEQ/g), mientras que los alimentos ricos en lípidos, como leche, mantequilla, huevos, carne, pescado... contienen niveles mucho más altos (0,19-0,68 pg i-TEQ/g), representando así un riesgo mucho mayor. También pueden introducirse en la cadena trófica a través de alimentos contaminados o de la leche materna.
- Inhalación: Los PCDD/Fs pueden incorporarse al organismo en fase vapor o adsorbidos a las partículas que son transportadas por el aire. Así, la inhalación se sitúa en torno a los 2 pg i-TEQ/día, aunque puede aumentar considerablemente debido a otras circunstancias, como por ejemplo, cuando se respira en ambientes cargados de humo de tabaco.
- Contacto dérmico: Esta no es una vía importante de exposición, aunque no se conoce en profundidad el grado de penetración en la epidermis de estos compuestos. Sin embargo, la ropa sí puede desempeñar un papel importante en cuanto a la transferencia de PCDD/Fs, pues estos contaminantes pueden encontrarse en las fibras textiles al haberse incorporado durante su tratamiento químico o porque han sido depositados del medio ambiente.

Debido a toda esta exposición permanente a las dioxinas, se introduce un valor de seguridad para esta ingesta, en base al cual se puede admitir que no existen riesgos para la salud: la **ingesta diaria tolerable** (TDI, "tolerable daily intake"), que se define como la cantidad de PCDD/Fs expresada como equivalentes tóxicos que el organismo humano puede asimilar diariamente sin que ello suponga efecto adverso para la salud. Sin embargo, este valor no es fácil de calcular y depende la sensibilidad de las distintas especies.

Una vez introducidas las dioxinas en el organismo, debe tenerse en cuenta su metabolización y distribución dentro de él, pues ésta es muy rápida a través del sistema linfático y del tracto digestivo. Se acumulan principalmente en el hígado, el tejido adiposo y la piel.

La metabolización de dioxinas en mamíferos es lenta, a veces nula. La combinación de lipofilia, escasa o nula metabolización y existencia de lugares de fijación

específicos, origina una lenta excreción. Así, la elevada permanencia de las dioxinas en el organismo es un importante factor en su potencial tóxico, pues una exposición repetida a dosis bajas puede llegar a ser tóxica. Con todo ello, la vida media de eliminación en humanos puede ser de entre 5 y 10 años. Además, se ha podido comprobar que las dioxinas más tóxicas son las menos metabolizadas, más afines por receptores específicos y más difícilmente excretables.

La toxicidad de las dioxinas se manifiesta en muchos órganos y tipos celulares, entre ellos podemos destacar:

- *Alteraciones hepáticas*
- *Edema*
- *Alteraciones termales*
- *Alteraciones en otros epitelios*
- *Inmunotoxicidad*
- *Disminución de la fertilidad*
- *Teratogenia*
- *Carcinogénesis*
- *Neurotoxicidad*

PARTE II.
PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y PCBs EN LA
REGIÓN DE MURCIA

II.1. SITUACIÓN ACTUAL EN LA REGIÓN DE MURCIA EN CUANTO A LA GENERACIÓN, UTILIZACIÓN, ALMACENAMIENTO Y EMISIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS.

II.1.1. Empleo de plaguicidas COPs en la Región de Murcia y situación legal en España.

El empleo en España de los plaguicidas organoclorados COPs objeto de este trabajo se remonta a los años 50 y 60. En la publicación "Medio contra la lucha de plagas y enfermedades" de la Editorial Dossat S.A. de 1961, en su apartado 3º sobre insecticidas de ingestión y contacto, se hace especial mención a los productos clorados. En esta publicación se habla de la eficacia del DDT empleado bajo tres formas de aplicación: suspensión, espolvoreo o emulsión.

Suspensión. Era el método general de uso y el más económico. El producto se comercializaba al 5-7% con un vehículo que podía ser caolín acompañado de mojantes o adherentes. Estos productos comerciales para usarse en suspensión, se diluían al 1% en agua, con lo cual 100 litros de agua contenían entre 50-70 g de DDT. Se formaba una papilla con el agua que se agitaba vigorosamente hasta formar una papilla homogénea, sin grumos y bien batida.

Emulsión. Como emulsión, forma más eficaz que la suspensión, estaban formuladas por un disolvente y un emulsionante a una concentración del 10-20% de DDT. Éste, a su vez se diluía a 0,25-0,5 litros/100 litros, resultando una proporción de 50-100 g/100 litros.

***Espolvoreo.* Se comercializaba al 3-10% en talco. Era más caro que en suspensión pero resultaba más eficaz en muchos casos, como por ejemplo, para combatir la "pulguilla" de la remolacha.**

En esta misma publicación española de 1961 se hace mención al lindano, clordano, toxafeno, aldrín, dieldrín y endrín. De acuerdo con la información facilitada por los técnicos de las Oficinas Comarcales Agrarias de la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Región de Murcia el DDT, por su alta eficacia, versatilidad y escasos fenómenos de resistencia por los insectos, fue quizá el más empleado en todo tipo de cultivos y para combatir todo tipo de plagas de insectos. El endrín que se conocía como "polvos del algodón", aldrín, dieldrín y heptacloro, eran también empleados y, en menor medida, el mirex, toxafeno, clordano y el fungicida hexaclorobenceno.

Situación legal. A partir de los años 80 el empleo de estos plaguicidas en España debido a las restricciones a nivel mundial y europeo empezó a bajar rápidamente. La prohibición definitiva en España se produjo con la Orden de 4 de febrero de 1994, por la que se prohíbe la comercialización y utilización de plaguicidas de uso ambiental que contienen determinados ingredientes activos peligrosos (B.O.E. número 41, de 17 de febrero de 1994).

Mediante esta orden y de acuerdo con el artículo 25.2 de la Ley 14/1986, de 25 de abril, se contempla la posibilidad de que las autoridades sanitarias establezcan prohibiciones para el uso y tráfico de bienes cuando puedan suponer riesgo o daño para la salud. De una forma más específica, El Real Decreto 162/1991, de 8 de febrero, por el que se modifica la Reglamentación Técnico Sanitaria para la fabricación, comercialización y utilización de los plaguicidas, atribuye, en el apartado 7º de su artículo único, esta facultad limitadora al Ministerio de Sanidad y Consumo, en los casos que se compruebe que un plaguicida representa un peligro para la salud o la seguridad. En el ejercicio de estas potestades, se dicta la orden de 4 de febrero de 1994, que tiene por objeto prohibir la comercialización y uso de plaguicidas de uso ambiental que contienen compuestos organoclorados y otros ingredientes activos, cuya peligrosidad para el hombre está ampliamente contrastada. Las sustancias cuya presencia en los plaguicidas de uso ambiental se prohíben en esta orden ya se encontraban prohibidas o limitadas en otros ámbitos. Así, mediante Orden del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de 1 de febrero de 1991 (B.O.E. de 12 de febrero) se prohibió su comercialización y uso en los productos fitosanitarios. Igualmente, el Reglamento del Consejo de la Comunidad Europea 2455/92/CEE, de 23 de julio, estableció una regulación muy estricta y limitativa en lo que se refiere a la exportación e importación, entre otros, de estos productos.

La orden de 4 de febrero de 1994 disponía:

Primero. Queda prohibida la importación, comercialización y utilización dentro del territorio nacional de todos aquellos plaguicidas de uso ambiental que contenga alguna de las siguientes sustancias:

1. Aldrín*.
2. Clordano*.
3. Dieldrín*.
4. DDT*.
5. Endrín*.
6. HCH (que contenga menos del 99% del isómero gamma, lindano).
7. Heptacloro*.
8. Hexaclorobenceno*.
9. Toxafeno*.
10. Arsénico y sus derivados.
11. Estricnina y sus sales.
12. Cultivos microbianos de Enterobacteriaceas.

*COPs objeto del presente estudio.

Segundo. *(texto irrelevante para este trabajo)*

Tercero. Para lo dispuesto en esta Orden, se efectuarán de oficio, en el registro de

Plaguicidas de la Dirección General de Salud Pública, las cancelaciones o restricciones correspondientes de los plaguicidas que contengan alguno de los ingredientes activos mencionados en el apartado primero.

Los plaguicidas objeto del presente estudio, por tanto, no están autorizados por el Registro Oficial de Productos Fitosanitarios del Ministerio de Sanidad y Consumo.

II.1.2. Situación general en los Países Mediterráneos. Producción actual y almacenamiento.

El estudio realizado por la UNEP "Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances" en los Países Mediterráneos "Mediterranean Regional Report" de diciembre de 2002 presenta, entre otros aspectos, la situación de estos países en cuanto a la producción, usos y almacenamiento de estos plaguicidas organoclorados. El ámbito geográfico de este estudio abarca todos los países que lindan con el Mediterráneo incluyendo: Albania, Argelia, Andorra, Bosnia, Croacia, Egipto, Francia, Grecia, Israel, Italia, Jordania, Líbano, Libia, Malta, Mónaco, Marruecos, Palestina, Portugal, San Marino, Yugoslavia (Serbia y Montenegro), Eslovenia, España, República de Siria, la actual República de Yugoslavia, Macedonia, Túnez y Turquía.

Producción y uso. Los plaguicidas organoclorados incluidos entre los 12 COPs objeto de este estudio han sido empleados en grandes cantidades en los países mediterráneos aunque actualmente su producción y uso ha sido prohibido en la mayoría de ellos, con algunas excepciones. El aldrín, dieldrín, heptacloro, clordano y los hexaclorociclohexanos (HCHs, no incluidos todavía como COPs) están prohibidos en la Unión Europea en la protección de los cultivos, aunque para otras aplicaciones es necesaria una autorización escrita para su importación. En el caso del endrín y el mirex, aunque no están incluidos en los procedimientos denominados PIC (Prior Informed Consent, de la Convención de Rotterdam de 2002) numerosos países han prohibido su uso. Excepciones específicas han sido también solicitadas por Argelia (para el clordano, DDT y heptacloro) y Marruecos (DDT), donde se sigue produciendo hoy en día DDT puesto que algunos usos específicos continúan en práctica. El DDT es el precursor en la fabricación del plaguicida dicofol (en uso actualmente) y la producción de DDT se lleva a cabo en Europa del Este para exportación en la actualidad. Italia importó en 1998, 1200 toneladas de México para la fabricación de dicofol. No obstante, existe una disminución importante del empleo del DDT en la agricultura en los países avanzados. En los países europeos hasta mediados de los 90, la compañía EniChemi Synthesis fabricó DDT en Pieve Vergonte, en Italia, a razón de 6000 Tm al año, que se vendían entre otros, a Rohm and Haas Italia Srl, Industrias Prodotti Chimici SpA (Italia) y Lainco SA (España). El fabricante Elf-Atomvhem poseía una planta de producción con capacidad de 10.000 Tm/año que cerró en 1988. En la actualidad, el DDT se produce como precursor del dicofol en la fábrica Montecinca en Huesca (España) a razón de 1500 Tm/año. El hexaclorobenceno (HCB) ha sido producido hasta mediados de los 80,

particularmente en Ercross situada en Flix (España). La producción anual era de 1000 Tm/año.

Puntos calientes y puntos de almacenamiento en los Países Mediterráneos.

El inventario de los Países Mediterráneos es incompleto, pero se espera que la información proporcionada por la FAO actualice los inventarios, cuestión de relevante importancia. El stock estimado en los Países Mediterráneos en 1997 de plaguicidas prohibidos se estimó en 882 Tm. Estos stocks representan como problema principal que los plaguicidas prohibidos puedan seguir siendo empleados en la práctica sin control por parte de las autoridades. Algunos accidentes importantes se han producido en este sentido, como por ejemplo la contaminación causada en Pieve Vergonte, una amplia zona industrial en la Región de Piemonte, al norte de Italia, como consecuencia de los vertidos de la factoría EniChemi Synthesis. Se estimó que 1000 Tm se vertieron durante los más de 40 años de producción. Este episodio de contaminación se extendió a través del río Foce que desemboca en el Lago Maggiore.

La tabla siguiente muestra algunos stocks en los Países Mediterráneos.

Tabla II.1.2. Puntos de almacenamiento de COPs en los Países Mediterráneos

País	Localización	COP	Kg
Argelia	TIPAZA	ALDRIN	25
	ALGER	ALDRIN	320
	AIN TEMOUCHENT	DDT	5000
	ALGER	DDT	1000
	MUSTAGANEM	DDT	180000
	SIDI BEL ABBAS	DDT	2000
	TIZI OUZU	DDT	1075
	MASCARA	DDT	1400
	TIPAZA	DDT	425
Libia	TRIPOLI-BENGAZI-LOCUST	DIELDRIN	20
Marruecos		DIELDRIN	880
		ENDRIN	122
		HEPTACLORO	2626
		DDT	2062
Siria	HAMAH	DDT	1500

II.1.3. Puntos de almacenamiento de plaguicidas organoclorados en la Región de Murcia.

De acuerdo a lo expuesto a lo largo del apartado anterior no podemos hablar de un inventario de generación, utilización y emisiones, ni tampoco de comercialización y distribución en la Región de Murcia. No se produce, a nivel nacional, ninguno de los plaguicidas pertenecientes a los 12 COPs con la única excepción, en la actualidad, del DDT que se produce como precursor del dicofol en la fábrica Montecinca en Huesca (España) a razón de 1500 Tm/año. Existe un único fabricante de fitosanitarios en la Región de Murcia. La información recabada en las conversaciones y visitas de

inspección, revelaron que la producción que se lleva a cabo en esta empresa es fundamentalmente de formulación y no de síntesis. Tan sólo se llevan a cabo procesos básicos de síntesis, como neutralización, obtención de sales a partir de ácido, etc. No se realiza síntesis de dicofol a partir de DDT en la empresa, ya que este principio activo se recibe como producto técnico para su formulación como acaricida.

Tampoco se utilizan actualmente en Murcia estos plaguicidas ya que, como hemos indicado, se encuentran excluidos del Registro Oficial de Fitosanitarios desde 1994 y, por tanto, no se comercializa ningún formulado en la actualidad que contenga como principio activo cualquiera de los plaguicidas pertenecientes a los 12 COPs del Convenio de Estocolmo.

No obstante, con la intención de confirmar la inexistencia de cualquier tipo de stock, se llevó a cabo una búsqueda de empresas productoras y suministradoras de productos fitosanitarios (la mayoría de las cuales están también dadas de alta como gestores intermedios o gestores finales de envases o embalajes de productos agroquímicos y fitosanitarios, del Registro de Gestores Autorizados). Se realizó una encuesta por vía telefónica, por e-mail o, en algunos casos, mediante visita a la propia instalación, con la intención de recabar información de posibles puntos de almacenamiento de los plaguicidas organoclorados objeto del presente trabajo. En ninguno de los casos se reconoció la existencia de almacenamiento de estos compuestos. El argumento presentado y que, tras numerosas conversaciones con implicados en el sector parece como lógica y probable, es que estos plaguicidas que se emplearon entre los años 1960-1990, en la actualidad es poco probable que existan todavía almacenados ya que se emplearon por el agricultor y sus envases fueron gestionados, o fundamentalmente, quemados por el agricultor tras su uso. Por otro lado, existen desde hace años alternativas a estos insecticidas eficaces y de bajo coste, como se describe más adelante en este informe, que son los que actualmente se están empleando en la Región de Murcia.

II.2. SITUACIÓN ACTUAL EN LA REGIÓN DE MURCIA EN CUANTO A LA GENERACIÓN, UTILIZACIÓN, ALMACENAMIENTO Y EMISIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs).

II.2.1. Empleo de PCBs en la Región de Murcia y situación legal en España.

Los PCBs se han empleado a nivel mundial desde 1930 para diversos usos industriales. La gran utilidad que estos compuestos presentan viene determinada por su excelente capacidad dieléctrica, su termoresistencia y su estabilidad química. Por estas razones, y según las estimaciones de la UNEP, (United Nations Environmental Programme) entre 1929 y 1989 la producción total mundial de PCBs (excluida la Unión Soviética) fue de 1,5 millones de toneladas (representando una producción de unas 26.000 toneladas/año).

Incluso después de que en Estados Unidos se prohibiese su fabricación, venta y distribución en 1976, entre 1980-1984 se mantuvo una producción en este periodo de 16.000 toneladas/año, y entre 1984-1989 de 10.000 toneladas/año. Entre las diferentes aplicaciones para las que se ha destinado los PCBs se tiende a diferenciar dos grupos: **aplicaciones abiertas y aplicaciones cerradas**. Entre las aplicaciones denominadas “cerradas” destacan los transformadores y condensadores. Fundamentalmente, se habla de grandes transformadores y condensadores, pero hay también que considerar otros usos eléctricos, como las antiguas lámparas fluorescentes, los condensadores de los motores de arranque de los antiguos frigoríficos, aires acondicionados, secadores de pelo, etc. Dentro de las denominadas “aplicaciones abiertas” se incluyen numerosas aplicaciones en las que los PCBs se han empleado como productos lubricantes, líquidos hidráulicos, retardantes de fuego en pinturas y barnices, plastificantes como aditivos de plásticos y cauchos, papel de copia sin carbón, asfaltos, etc. De todas estas aplicaciones, aunque resulta difícil de evaluar con precisión, aproximadamente el 70-80 % de la producción se destinó al empleo en transformadores y condensadores, quedando un 20-30% para el resto de aplicaciones.

Situación legal en Europa y España. Desde su fabricación a partir de 1930 por grandes empresas químicas de EEUU, Japón, Alemania, Francia e Italia, una serie de hechos dieron lugar a su ilegalización progresiva. En los años 60 empezó a preocupar su escasa biodegradación y su capacidad de acumulación en el medio ambiente, así como la aparición de niveles de PCBs en la leche materna. En 1968 tuvo lugar una intoxicación humana colectiva, conocida como intoxicación de Yusho, en las que 1500 personas fueron víctimas del consumo de arroz contaminado con alrededor de 2000 ppm de PCBs. Como consecuencia de los posibles efectos para la salud y el medio ambiente, a mediados de los 70 comienzan a aparecer leyes que regulan su utilización.

- La Comunidad Europea limitó sus usos al empleo tan solo en algunos sistemas cerrados para los que se extremen los sistemas de seguridad contra incendios, con la **Directiva 76/768/CEE de 27 de julio de 1976**.

El **Real Decreto 1406/1989 de noviembre** da cumplimiento a esta Directiva.

- **La Directiva Europea 85/467/CEE de 1 de octubre de 1985**, prohíbe desde el 1 de julio de 1986, la puesta en el mercado y el empleo de equipamientos nuevos que contengan PCBs.

- **La Directiva 96/59/CE de 16 de Septiembre de 1996**, impone medidas para la eliminación y gestión de los PCBs y aparatos que los contengan. El **Real Decreto 1378/1999 de 27 de agosto** es la transposición al derecho ambiental interno de la Directiva europea 96/59/CE.

Contenido del Real Decreto 1378/1999

A continuación se extraen los puntos más relevantes del presente Real Decreto.

ART. 1. OBJETO.

Establecer medidas para la eliminación y gestión de los PCBs, PCTs y aparatos que los contengan, para prevenir y evitar riesgos para el medio ambiente y la salud.

ART. 2. DEFINICIONES.

- 1.** PCBs, Policlorobifenilos, policloroterfenilos, monometil-tetracloro-difenil-metano, monometil-dicloro-difenil-metano o cualquier mezcla cuyo contenido sea superior a 50 ppm.
- 2.** Aparatos que contienen PCBs. Son aquellos que contienen cantidades residuales, si no han sido descontaminados, por encima de 50 ppm.

ART. 3. MEDIDAS NECESARIAS EN RELACIÓN CON LOS PCBs Y APARATOS QUE CONTIENEN PCBs.

- 1.** Los poseedores deberán entregarlos a un gestor autorizado para su descontaminación o eliminación.
- 2.** La descontaminación o eliminación de transformadores con un volumen superior a

- 5 dm³ y una concentración superior a 500 ppm de PCBs en peso, así como del resto de aparatos con un volumen de PCBs superior a 5 dm³ y de los PCBs contenidos en los mismos, se realizará antes del 1/1/2011.
3. A partir del 27 de Agosto de 1999 los poseedores deberán justificar el contenido en PCBs de los equipos (mediante método analítico según la norma UNE-EN 61619).
 4. Deberán declarar a las Comunidades Autónomas la posesión, la previsión de descontaminación o eliminación y su etiquetación.
 5. Las Comunidades elaborarán los inventarios.

ART. 4. APARATOS SOMETIDOS A INVENTARIO.

1. Deberán inventariarse los que tengan un volumen de PCBs superior a 1 dm³ distinguiendo los que tienen menos de 5 dm³, o concentraciones entre 50 y 500 ppm.
2. Para los condensadores eléctricos la estimación debe incluir el conjunto de los distintos elementos de una unidad completa.

ART. 8. NORMAS ESPECIALES RELATIVAS A LOS TRANSFORMADORES.

1. La descontaminación de los transformadores que contengan más de 500 ppm se realizará para reducir el nivel por debajo de este valor y, si es posible, por debajo de 50 ppm.
2. Los transformadores con fluidos entre 50 y 500 ppm, podrán mantenerse hasta el final de su vida útil, si están en buen estado de funcionamiento y no presenten fugas. Después deberán ser descontaminados o eliminados.

-Resolución de 9 de abril de 2001 por la que se aprueba el Plan Nacional de Descontaminación y Eliminación de Policlorobifenilos (PCBs), policloroterfenilos (PCT) y aparatos que lo contengan.

El Real Decreto 1378/1999, impone una serie de obligaciones no sólo con los PCBs usados y aparatos desechados que los contengan, sino también con los PCBs no usados y aparatos en uso. De acuerdo con la Normativa Comunitaria, se fija el año 2010 como plazo máximo para llevar a cabo la eliminación o descontaminación de los PCBs y aparatos que lo contengan, con la excepción de los transformadores eléctricos débilmente contaminados, que podrán estar operativos hasta el final de su vida útil. Como punto de partida para alcanzar este objetivo y para elaborar un plan que permita conseguirlo, es necesario realizar un inventario de PCBs y aparatos contaminados. El Real Decreto mencionado prevé que el Ministerio de Medio Ambiente, con base en los datos suministrados por las Comunidades Autónomas en sus respectivos

planes autonómicos, elabore un Plan Nacional de Descontaminación y Eliminación.

II.2.2. Situación general en los Países Mediterráneos. Producción actual y almacenamiento.

De acuerdo al estudio al que hemos hecho referencia ("Mediterranean Regional Report" de diciembre de 2002 realizado por la UNEP "Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances") los Países Mediterráneos han empleado numerosos equipos conteniendo PCBs. La producción total incluyendo tan sólo Francia, Italia y España ha sido estimada en 300.000 toneladas en el periodo de 1954-1984. Esto representa alrededor de un 15% de la producción mundial (estimada en 3,5 millones de toneladas por De Voogt y Brinkman en 1989). La producción finalizó en Francia en 1985 y en España en 1987. A pesar de las legislaciones comentadas anteriormente existen grandes cantidades de PCBs todavía en equipos en funcionamiento, además de grandes stocks de PCBs a la espera de ser eliminados.

II.2.3. Puntos de almacenamiento en la Región de Murcia.

De acuerdo con el inventario realizado para el Plan de Descontaminación de PCBs (2001-2010, de 9 de abril de 2001) las estimaciones realizadas son las siguientes:

PCBs ¹ existentes actualmente en España: 70.000 Tm. En la tabla II.2.3 se desglosa, por Comunidades Autónomas, esta cantidad contabilizando aparte la estimación correspondiente de PCBs en posesión del sector eléctrico. En esta estimación, y a falta de información que permita hacer hipótesis más verosímiles, se asume que la distribución porcentual de PCBs por Comunidades Autónomas no ha variado mucho en los últimos años. En estos momentos las Comunidades Autónomas están elaborando sus inventarios de detalle, los cuales se incorporarán en el futuro al presente Plan. A estas 70.000 Tm de aceite de PCBs hay que adicionar la estimación de la cantidad adicional de aceites dieléctricos y aparatos potencialmente contaminados con PCBs: 140.000 Tm. Por tanto, la estimación de la cantidad total de PCBs, aparatos con PCBs, aceites dieléctricos y aparatos potencialmente contaminados con PCBs ², asciende a un total de 210.000 Tm.

Esta cantidad de 210.000 Tm, a efectos de facilitar la planificación de la descontaminación y eliminación, conviene desglosarla como sigue:

a) Sujetos a fecha límite de 2010.

Líquidos: PCBs (incluyendo aceites dieléctricos potencialmente contaminados con más de 500 ppm)..... 38.000

¹ Excluidos otros aceites dieléctricos contaminados con más de 50 ppm de PCBs y los aparatos que los contienen, es decir, los aceites inicialmente sin PCBs que fueron contaminados, o pudieron serlo, por alguna vía, a lo largo de su uso.

² Se trata, por tanto, de la cantidad máxima; la real será probablemente menor.

Sólidos: Aparatos con más de 5 decímetros cúbicos de PCBs, transformadores con más de 500 ppm 78.000

Total 116.000

b) Resto de aceites dieléctricos y aparatos contaminados con más de 50 ppm de PCBs (no incluidos en el artículo 3, apartado 2, del Real Decreto 1378/1999).

Líquidos: Aceites dieléctricos contaminados con menos de 500 ppm ... 31.000

Sólidos: Resto de aparatos 63.000

Total 94.000

Tabla II.2.3. **Cantidades estimadas (año 2000) de PCBs* y de aparatos contaminados que los contienen por Comunidades Autónomas (la correspondiente al sector eléctrico se indica por separado).**

***Datos publicados en el Plan de Descontaminación de PCBs (2001-2010, de 9 de abril de 2001).**

Andalucía	1.435
Aragón.....	1.665
Asturias	756
Baleares.....	120
Canarias	1.665
Cantabria	273
Castilla-La Mancha	188
Castilla y León	3.799
Cataluña	4.653
Extremadura	222
Galicia	2.903
La Rioja	1.605
Madrid	10.309
Murcia.....	104
Navarra	2.608
País Vasco	10.458
Valencia.....	4.892
Ceuta	24
Melilla.....	22
Total de PCBs ¹ en las Comunidades Autónomas, excluidos los contenidos en aparatos propiedad de las empresas productoras y distribuidoras de electricidad	47.700
Compañías eléctricas	22.300
Total.....	70.000

¹Excluidos otros aceites dieléctricos contaminados con más de 50 ppm de PCBs y los aparatos que los contienen, es decir, los aceites inicialmente sin PCBs que fueron contaminados, o pudieron serlo, por alguna vía, a lo largo de su uso.

Para realizar esta estimación se ha partido de la cantidad de PCBs y de aparatos que los contienen obtenida en el inventario, 70.000 Tm, y de la parte de esta cantidad que se estima que corresponde a las compañías eléctricas, que es de 22.300 Tm, según datos obtenidos de éstas y de las empresas gestoras asociadas en ASEGRE. Para distribuir la cantidad restante, 47.700 Tm, entre las Comunidades Autónomas se ha utilizado la misma distribución proporcional que se obtuvo en un estudio llevado a cabo por una empresa del sector en 1994. Todas las cantidades que figuran en este cuadro son, como se indica en este Plan, estimaciones aproximadas basadas en las hipótesis que se mencionan en cada caso, aplicadas a los

datos de partida no siempre verificados, y con cierta incertidumbre, pero que son en todo caso los mejores disponibles. En consecuencia, existe la posibilidad de que en las sucesivas revisiones anuales del Plan estas cifras varíen.

Existe una estimación que manejan las empresas de gestión de PCBs y equipos con PCBs basada en las ventas de piraleno que se destinaron a España y que se calcularon en torno a 40.000 Tm. De esta cantidad se calcula que el 90% se destinó a dieléctrico de transformadores con lo que sobre la base de esta estimación el peso total de equipos con PCBs ascendería en torno a 130.000 Tm.

Conforme recoge la Decisión de 9 de abril de 2001 cada Comunidad Autónoma debe realizar su propio inventario. En la Región de Murcia y de acuerdo al inventario de declaraciones de posesión de PCBs realizado hasta la fecha de 2000 existen declaradas:

-341 Tm de aceite de PCBs (>500 ppm) y 807 Tm de equipos con más de 5 litros de PCBs (con más de 500 ppm). Esto supone un total de 1.148 Tm (cantidad sujeta al plazo límite del 2010).

-59 Tm de aceite de PCBs (entre 50-500 ppm) y 189 Tm de equipos conteniendo aceites (entre 50-500 ppm). Esto supone un total de 247 Tm.

Cabe destacar que de las 1.148 Tm, 985 Tm pertenecen a equipos utilizados por compañías eléctricas y sólo 163 Tm (algo superior a las 104 Tm del Inventario Nacional de 2001) serían de otros aparatos. No obstante, y como ya reconoce el propio inventario, estos datos son incompletos ya que se basan únicamente en los equipos ya declarados. Para conocer el grado de error al que puede estar sujeta esta estimación, entre otras consultas realizadas en diversas reuniones mantenidas con la principal compañía de suministro eléctrico de la Región de Murcia, se solicitó el número de transformadores existentes en ésta. Según la información obtenida existen 6.658 transformadores, de los cuales 3.658 pertenecerían a empresas y particulares. De ellos habría que conocer cuáles son de PCBs (en el caso de la compañía de suministro eléctrico del orden de un 20% los son) y cuáles, sin serlo, puedan estar contaminados con PCBs en concentraciones superiores a 500 ppm. En cualquier caso, parece poco razonable pensar que sólo existan 163 Tm entre los más de 3.000 transformadores. Esto evidencia que las declaraciones por parte de empresas y particulares son muy escasas y la cifra total de toneladas con más de 500 ppm es muy superior a 1.148 Tm. Una estimación razonable,

aunque sujeta a una incertidumbre difícil de precisar, se basaría en aceptar un porcentaje de transformadores de piraleno (u otro PCB) del mismo orden que el del sector de distribución de energía eléctrica en la Región de Murcia del 20%. Si consideramos un transformador muy habitual de 400 KVA con un peso de 1.800 Kg, esto supone:

3658 transformadores x 0.2 (20%): 732 transformadores de piraleno
 $732 \times 1.800 \text{ Kg} = 1.317 \text{ Tm}$

Si restamos las 163 Tm ya declaradas, esto suponen 1.154 Tm adicionales no declarados. Esta cifra no incluye aquellos transformadores que hayan podido ser contaminados a lo largo de su vida útil con concentraciones superiores a 500 ppm y cuya estimación resulta imposible sin datos de análisis químico de PCBs de un porcentaje mínimo de transformadores.

La eliminación de PCBs en España desde 1992-1999 ha sido de tan solo 15.334 Tm (alrededor del 8% del total). En la actualidad según datos aproximados, la cuota actual de eliminación está situada por debajo del 30%.

La capacidad de la planta de descontaminación de equipos con PCBs situada en Cartagena es de 2.500-3.000 Tm/año y, junto con el resto de plantas en España (País Vasco, Asturias y Córdoba), ésta se sitúa en torno a 9.000 Tm/año.

REFERENCIAS

- "Examination of agricultura areas which have been treated with PCDD/F containing sewage sludge, and emission measurements from the firing installations of a waste water treatment plant" Organohalogen Compounds, Vol. 12 pp. 295-300.
- "Formation of PCDD/F during process of sewage sludge". Organohalogen Compounds, Vol. 11, pp. 289-292.
- A.Klimm, K.-W. Schramm, B. Henkelmann, D. Martens, A. Kettrup (1998). Formation of OCTAand HEPTACHLORODIBENZO-P-DIOXINS during semi anaerobic digestion of sewage sludge". Chemosphere, Vol.37, Nos 9-12, pp. 2003-2011.
- A.Sewart, S. J. Harrad, M. S. McLachlan, S. P. McGrath, K. C. Jones (1995). "PCDD/F's and NON-o- PCBs's in digested U. K. Sewage Sluges". Chemosphere, Vol.30, No. 1 pp. 51-67.
- AFIPA: Manual Fitosanitario 1996-1997.
- Arnold, Steven, Klotz, Diane el al: Synergistic Activation of Estrogen Receptor whith Combinations of Environmental Chemicals. Science, Vol. 272, june 1996.
- Basic Guide to Pesticides, Shirley Briggs, 1992. Farm Chemicals hand book, Meister Publisin Co., 1996.
- C. Rappe, R. Andersson, C. Studer, G. Karlaganis (1997). `Decrease in the Concentrations of PCDD's and PCDD's in Sewage Sludge from Switzerland". Organohalogen Compounds Vol.33 pp. 82-87.
- C.Rappe, R. Andersson, C. Nilsson, P. Nilsson (1997). A Field Study on the Use of Sewage Sludge as Soil Amendment". Organohalogen Compounds, Vol.32 pp. 45-50.
- E. Nsabimana, J. Bohatier, A. Belan, D. Pepin, L. Charles (1996). Effects of the herbicide atrazine on the activated sludge process: Microbiology and Functional Views" Chemosphere, Vol.33, No.3, pp.479-494.
- EPA Nacional Pesticide Survey Lindan. 1990
- **EPA Recognition and Management of Pesticides Poisonings. Fourth Edition , 1989.**
- **EPA. Pesticide Fact Sheet. 1985.**
- Ethel Eljarrat, Josep Caixach and Josep Rivera (1998). `Decline in PCDD and PCDF Levels in Sewage Sludges from Catalonia, Spain' Organohalogen Compounds, P4, Vol.39, pp. 211-214.
- Exttoxnet, Extension Toxicology Network, Cornell University, Michigan State University, Oregon State University, and University of California at Davis, 1993.
- FAO/PNUMA: Actualización de la Circular ICP VI, Enero de 1997.
- FAO/PNUMA: Circular ICP, Julio 1996. Programa Conjunto FAO/PNUMA para la aplicación del Principio de Información y Consentimiento Previo. Decisiones relativas a la importación adoptadas por los países participantes
- Farm Chemicals Hanbook' 97. Pesticide Diccionario. USA.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations: FAO Specifications for Plant Protection Products, Roma, 1990.
- G. Disse, H. Weber, R. Hamann, H.-J. Haupt (1995). "Comparison of PCDD and PCDF Concentrations after Aerobic and Anaerobic Digestion of Sewage Sludge". Chemosphere, Vol.31, No. 7, pp. 3617-3625.
- Handbook of Pesticide Toxicology. Volume 3, Classes of Pesticides. Edited by Wayland J.Hayes, Jr., Edward R.Laws, JR. Vanderbilt University School of Medicine Nashville, Tennessee; Department of Neurological Surgery. George Washington

- University School of Medicine Washington, D. C., Academic Press, Inc.
- Hayes, W.J.: Pesticides Studies in Man. Baltimore, Williams & Wilkins.
 - Holger Kirchmann, Helena ÁStröm, Góran Jónsáll (1991). "Organic Pollutants in Sewage sludge" Swedish J. Agric. Res. 21: 107-113.
 - IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of humans, Lyons, France.
 - IFCS Foro Intergubernamental sobre Seguridad Química: Reunión del Grupo Especial de Trabajo del IFCS sobre los Contaminantes Orgánicos Persistentes. Informe final. IFCS/WG.POPs/Informe.1, 1 de julio de 1996.
 - IFCS: Lista de Plaguicidas clasificados como la y lb por la OMS. 1996/1997.
 - J. Ferrer, A. Moreno, M. T. Vaquero, L. Comellas (1996). Monitoring of "LAS" in direct discharge situations: Untreated Sewage and on Sludge Amended Soils". World Surfactants Con gres. 4th pp. 99-112.
 - J. Rivera, E. Eljarrat, I. Espadaler, M. G. Martrat, J. Caixach (1995). "Determination of PCDF/PCDD in sludges from drinking water treatment plant. Influence of chlorination treatment" Organohalogen Compounds 24, pp. 91-93.
 - Journal of Pesticide Reform, 1991, Vol11, N° 437) Journal of Pesticide Reform, 1992, Vol. 12, N° 3. 38)
 - K. Schwarz, M. S. McLachlan (1993). `The Fate of PCDD/F in Sewage Sludge Applied to an Agricultural Soil". Organohalogen Compounds, Vol. 12 pp. 155-158.
 - L. Guo, T. J. Bicki, A. S. Felsot, T. D. Hinesly (1991). "Phytotoxicity of atrazine and alachlor in soil amended with sludge, manure and activated carbon" J. Environ. Sci. Health, B26(5&6), pp.513527.
 - L. Molina, J. Díaz-Ferrero, M. Coll, R. Martí, F. Broto-Puig, L. Comellas, M. C. Rodríguez-Larena (1998). "Study of evolution of PCDD/F in sewage sludge-amended soils for land restoration purpose". Organohalogen Compounds, P33, Vol.39, pp. 343-346.
 - L. Turio-Baldassarri, A. di Dominico, A. R. Fulgenzi, N. Iacovella, C. La Rocca (1993). `Difference in Polychlorobiphenyl (PCBs) Contamination Patterns in Various Environmental Matrices". The Science of the Total Environment, Supplement 1993 pp. 1439-1451.
 - Lewis, Robert, Nishioka, Marcia, et al.: Measuring Transport of Lawn-Applied Herbicide Acids from Turf to Home: Correlation of Dislodgeable 2,4-D Turf Residues with Carpet Dust and Carpet Surface Residues. National Exposure Research Laboratory. U.S. Environmental Protection Agency. Battelle Memorial Institute, Ohio. Environ. Sci. Technol. 1996.
 - M. Horstmann, A. Kaune, M. S. McLachlan, M. Reissinger, O. Hutzinger (1992). "Temporal Variability of PCDD/F Concentrations in Sewage Sludge". Chemosphere, Vol.25, Nos.7-10, pp. 1463-1468.
 - M. Horstmann, M. S. McLachlan, M. Reissinger (1993). "Further Investigations of the Sources of PCDD/F in Municipal Sewage Sludge". Organohalogen Compounds, Vol. 11 pp.293-296.
 - M. Horstmann, M. S. McLachlan, M. Reissinger (1993). "Investigations of the origin of PCDD/f in municipal sewage sludge". Chemosphere, Vol.27, Nos. 1-3, pp. 113-120.
 - M.S. McLachlan, M. Reissinger (1990). "The Influence of Sewage Sludge Fertilization on the PCDD/F Concentration in Soil". Organohalogen Compounds 1, pp. 577-582.

- Michael S. McLachlan, Margit Hinkel, Michael Reissinger, Martin Hippelein, Heike Kaupp (1994). "A Study of the Influence of Sewage Sludge Fertilization on the Concentrations of PCDD/F and PCBs in Soil and Milk". *Environmental Pollution* 85 pp. 337-343.
- Morgan, Donald P., MD., Ph.D.: Diagnóstico y Tratamiento de los Envenenamientos por Plaguicidas. Health Effects Division, Office of Pesticide Programs, United States Environmental Protection Agency, Washington, D. C. Cuarta Edición, 1989.
- N. C. Meakins, J. M. Bubbs, J. N. Lester (1994). "The Behaviour of the s-Triazine Herbicides, Atrazine and Simazine, during primary and secondary biological waste water treatment". *Chemosphere*, Vol.28, No. 9, pp. 1611-1622.
- National Wildlife Federation, USA. Department of International Economic and Social Affairs: Manual de plaguicidas reglamentados en los Estados Unidos de América. Incluye datos oficiales sobre precauciones de uso, primeros auxilios y razones del Status regulatorio.
- Organización Mundial de la Salud (OMS): Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas en la agricultura. Ginebra, 1992.
- PANNA: Alternativas al Bromuro de Metilo: Extractos de la Evaluación de 1995 del Comité de Opciones Técnicas al Bromuro de Metilo de Naciones Unidas. Agosto de 1995.
- Pham Thi Tham, Kevin J. Kennedy (1994). "Biosorption of pentachlorophenol (PCP) by Granular and Dispersed Anaerobic Sludge". *J. Environ. Sci. Health*, A29(7), pp. 1451-1469.
- R. E. Alcock, J. Bacon, R. D. Bardget, A. J. Beck, P. M. Haygarth, R. G. M. Lee, C. A. Parker, K. C. Jones (1996). Persistence and Fate of Polychlorinated Biphenyls (PCBs's) in Sewage Sludge Amended Agricultural Soils". *Environmental Pollution* Vol. 93, No. 1, pp. 83-92.
- R. E. Alcock, S. P. McGrath, K. C. Jones (1995). "The influence of multiple sewage sludge amendments on the PCBs content of an agricultural soil over time" *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 14, No.4, pp. 553-560.
- R. Hamann, H. Weber, G. Disse, H.-J. Haupt (1997). "Determination of the PCDD/F levels in Large-Scale Sewage Sludge Composting". *Organohalogen Compounds*, Vol.32 pp. 400-402.
- R. L. Chaney, J. A. Ryan, G. A. O'Connor (1991). "Risk assessment for organic micropollutants: U.S. Point of view" *Treat. Use Sewage Sludge Liq. Agric. Wastes*. (Proc. Symp.) Conference pp. 141-158.
- Repetto, Robert y Baliga, Sanjay S.: Los Plaguicidas y el Sistema Inmunológico: Riesgos para la Salud Pública. World Resources Institute, marzo de 1996.
- S. L. Huntley, H. Carlson-Lynch, G. W. Johnson, D. J. Paustenbach, S. L. Finley (1998). Identification of historical PCDD/F sources in New York bay estuary subsurface sediments using polytopic vector analysis and radioisotope dating techniques". *Chemosphere*, Vol.36, No.6, pp. 1167-1185.
- Sherman, Jeanette : Chlorpyrifos- Associated Birth Defects: A Proposed Syndrome, Report of Four Cases, and Discussion of the Toxicology. *International Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, Vol. 4, Nº 4, pp. 417-431.
- Simon R. Wild, Kevin C. Jones (1994). "The significance of polynuclear aromatic hydrocarbons applied to agricultural soils in sewage sludges in the U.K.". *Waste*

Management & Research 12, pp. 49-59.

- Simon R. Wild, Stuart J. Harrad, Kevin C. Jones (1994). 'The Influence of Sewage Sludge Applications to Agricultural Land on Human Exposure to Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDD's) and -Furans (PCDF's)". Environmental Pollution 83 pp. 357-369.
- Stephens, R., B.Sc., Spurgeon, A., Ph.D., and Harrington, J., M.D., Ph.D.: Neuropsychological effects of long-term exposure to organophosphates in sheep dip.
- T. E. White, L. Lien, F. A. Hunter (1993). 'Biological treatment of Wastewaters from production of triazine herbicides". Industrial Waste Conference Proceedings 48° pp. 715-722.
- Tereza Gobran, Vin Khurana, Karen MacPherson, Dave Waddell (1995). PCDD/PCDF Levels in Raw Sewage, Final Effluent, Sludge, and Ash Samples from an Ontario Waste Water Treatment Plant". Organohalogen Compounds, Vol.24 pp. 75-80.
- The Strawberry Workers Campaign and Pesticides Question and Answers. San Francisco, 1997.
- United Nations Environment Programme (UNEP) International Register of Potentially Toxic Chemicals (IRPTC): Pentachlorophenol (75), Parathion (10), Atrazine (18), Pyrethroids, (119), Paraquat (136), 2,4-D, (70), Methyl Parathion (9), Captan (6), Lindan (40). Series "Reviews of Scientific Russian on Selected Hazardous Chemicals", 1993.
- United Nations Environment Programme, Food and Agriculture Organization of the United Nations: Decision guidance documents: Captafol, chlorobenzilate, hexachlorobenzene, lindane, pentachlorophenol and 2,4,5- T. Joint FAO/UNEP Programme for Operation of the Prior Informed Consent Procedure for Banned or Severely Restricted Chemicals in International Trade. Roma, 1996.
- United Nations: Consolidated list of products Whose consumption and/or Sale Have Been Banned, Withdrawn, Severely Restricted or not Approved by Governments. United Nations, New York, 1991 Fourth Edition.
- US EPA: Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis, US EPA risk Assessment Forum. February 1997.
- WHO: The World Health Organization Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 1996-1997.
- Wiles Richard, Cohen Brian et al.: Tap Water Blues. Herbicides in Drinking Water. Environmental Working Group Physicians for Social Responsibility, Washington, D. C., 1994.
- Brown, L. C. y Barnwell, T. O., "The enhanced stream water quality models QUAL2E and QUAL2E UNCAS: documentation and user manual", EPA/600/3-87/007, 1987
- Bautista JM, Cabanillas JL et al. Normas para la correcta utilización de los plaguicidas. Consejería de Salud. Sevilla. 1998
- Brossa P. Pesticidas agrícolas. Toxicología industrial. 1997, 26: 237-254.
- Tordoir W, Maroni M, dirs. Health Surveillance of pesticide workers. Toxicology 1994 (91): 1-115.
- Iglesia A. Reconocimientos médicos de trabajadores expuestos a plaguicidas. Nota Técnica de Prevención 199/1988. INSHT, 1988: 1-8.

- Martín JC, Yélamos F, Laynez F, Córdoba J. Díez F, Lardelli a, Blanco JL, Vicente JR. Intoxicaciones por insecticidas organofosforados. Estudio de 506 casos. Revista Clínica Española, 1996. 196 (3): 145-149.
- Real Decreto sobre reglamentación técnica-sanitaria para fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas. BOE, 1983, 3349: 51-117.
- Barceló, D. y Hennion, M.C. (1997). Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Techniques and instrumentation in analytical chemistry. Vol. 19. Ed. Elsevier
- Beltrán J.; Hernández F.; Morell I.; Navarrete P.; Aroca E. (1991). Analysis and behaviour of pesticides along the unsaturated zone and groundwater of a experimental citrus grove in Castellón (Spain). 3rd Workshop on Chemistry and Fate of Modern Pesticides. Bilthoven (Holanda)
- Beltrán J.; Hernández F.; Morell I.; Navarrete P.; Aroca E. (1993). Analysis of several pesticides along the unsaturated zone in an experimental field citrus grove of Castellón (Spain). The Science of the Total Environment 132 : 243 - 257.
- Beltrán J., Hernández F., Morell I. (1995a). Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en batch. Avances en la investigación en Zona No Saturada. Ed. Gonzalo y Antigüedad. Departamento de Industria, Agricultura y Pesca. Gobierno Vasco. pp: 257-268.
- Beltrán J., Morell I., Hernández F. (1995b). Evolución de plaguicidas a través de la zona no saturada. Avances en la investigación en Zona No Saturada. Ed. Gonzalo y Antigüedad. Departamento de Industria, Agricultura y Pesca. Gobierno Vasco. pp: 245 - 256.
- Beltrán J., Morell I., Hernández F. (1995c). Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en columnas. Avances en la investigación en Zona No Saturada. Ed. Gonzalo y Antigüedad. Departamento de Industria, Agricultura y Pesca. Gobierno Vasco. pp: 269-279.
- Beltrán J., Morell I., Hernández F. (1995d). Evolución de los plaguicidas dimetoato y metidatión a través de la zona no saturada. Estudios de campo. Avances en la investigación en Zona No Saturada. Ed. Gonzalo y Antigüedad. Departamento de Industria, Agricultura y Pesca. Gobierno Vasco. pp: 281 - 299.
- CHS (1997). Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura. Confederación Hidrográfica de la Cuenca.
- Fielding, M., Barceló, D., Helweg, A., Galassi, S., Torstensson, L., Van Zoonen, P., Wolter, R. and Angeletti, G. (1992). Pesticides in ground and drinking waters. Water pollution research report, 27. Commission of the European Communities. Brussels. 1-136 del Segura (Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas).
- Health Council of the Netherlands (1996). Committee on pesticides and groundwater. Risks of pesticides to groundwater ecosystems. Rijswijk: Health Council of the Netherlands. Pub. N° 1996/11E
- Hernández F.; Morell I.; Beltrán J.; Sancho J.V, Medina J. (1991). Gas chromatographic determination of organochlorine pesticides in water supply samples from La Plana de Castellón area (Spain). European Water Pollution Control 1(5): 45-55. 1991
- Hernández F.; Morell I., Beltrán J.; López F. J. (1993). Multiresidue procedure for the analysis of pesticides in groundwater : application to samples from the Comunidad Valenciana. Chromatographia 37: 5-6. 1993
- Hernández F., Beltrán J., Forcada M., López F.J., Morell I. (1998). Experimental

- approach for pesticide mobility in the unsaturated zone, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 67 : 1-17.
- Hernández, F., Sancho, J.V, Pozo, O., Lara, A. (2001). Multiresidue determination of pesticides in environmental water by SPE/LC-MS/MS. *J.Chromatogr.A*, (en prensa).
 - Morell, L; Candela, L. (1998). Comportamiento de los plaguicidas en suelos y aguas. En: *Plaguicidas: aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos*. Morell y Candela eds. Universitat Jaume I. pp: 9-23.
 - Navarrete, P; Jimenez, J; Aroca, E; Beltran, J; Esteller, M.V; Hernández, F; Morell, 1. (1991). Experimental approach to monitoring the presence and movement of pesticides in unsaturated zone and groundwater. *Chemistry for the Protection of the Environment*. Lublin (Polonia).
 - Navarrete P.; Beltrán J.; Hernández F.; Morell 1. (1992). Movement of pesticides through the unsaturated zone in an experimental field in Castellon (Spain). *European Geophysical Society. XVII General Assembly*. Edinburg (Escocia) 1992.
 - Sancho, J.V, Hernández, F, López, F.J., Hogerdoorn, E.E., Dijkman, E, Zoonen, van P. (1996). Rapid determination of glufosinate, glyphosate and AMPA in environmental water samples using precolumn fluorogenic labeling and coupled-column liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*. 737: 75-83
 - Solomon LM, Fahrner L, and West DP. Gamma benzene hexachloride toxicity. *Arch Dermatol* 1977;113:353-7.
 - Echobichon DJ. Toxic effects of pesticides. In Klaassen CD (ed), Casarett & Doull's *Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1996, pp. 649-55.
 - Feldmann RJ and Maibach HI. Percutaneous penetration of some pesticides and herbicides in man. *Toxicol and Appl Pharmacol* 1974;28:126-32.
 - Ginsburg CM, Lowry W, and Reisch JS. Absorption of lindane (gamma benzene hexachloride) in infants and children. *J Pediatr* 1997;91(6):998-1000.
 - Rogan WJ. Pollutants in breast milk. *Arch Pediatr Adolesc Med* 1996;150:981-90.
 - Stevens MF, Ebell GF, and Psaila-Savona. Organochlorine pesticides in Western Australian nursing mothers. *Med J Aust* 1993;158(4):238-41.
 - Joy RM. The effects of neurotoxicants on kindling and kindled seizures. *Fundam Appl Toxicol* 1985;5:41-65.
 - Hunter J, Maxwell J13, Stewart DA, et al. Increased hepatic microsomal enzyme activity from occupational exposure to certain organochlorine pesticides. *Nature* 1972;237:399-401.
 - Booth NH and McDowell JR. Toxicity of hexachlorobenzene and associated residues in edible animal tissues. *J Ar 1 Vet Med Assoc* 1975;166(6):591-5.
 - Rauch AE, Kowalsky SF, Lesar TS, et al. Lindane (Kwell)-induced aplastic anemia. *Arch Intern Med* 1990;150:2393-5. Furie B and Trubowitz S. Insecticides and blood dyscrasias. Chlordane exposure and self-limited refractory megaloblastic anemia. *JAMA* 1976;235(16):1720-2.
 - Vonier PM, Crain DA, McLachlan JA, et al. Interaction of environmental chemicals with the estrogen and progesterone receptors from the oviduct of the American alligator. *Environ Health Perspect* 1996;104(12):1318-22
 - Fry DM. Reproductive effects in birds exposed to pesticides and industrial chemicals. *Environ Health Perspect* 1995;103(Suppl 7):165-71.

- Frank R, Rasper J, Smout MS, and Braun HE. Organochlorine residues in adipose tissues, blood and milk from Ontario residents, 1976-1985. *Can j Public Health* 1988;79:150-8
- Hosler j, Tschan C, Hignite CE, et al. Topical application of lindan cream (Kwell) and antipyrine metabolism. *J Invest Dermatol* 1980;74:51-3.
- Cohn WJ, Boylan JJ, Blanke KV, et al. Treatment of chlordecone (Kepone) toxicity with cholestyramine. *New Engl J Med* 1978;298(5):243-8.
- Arino A, Lazaro R, Conchello P, Bayarri S, Herrera A: The effect of commercial processing on incurred residues of DDE in meat products. *Food Addit Contam* 12: 559-66, 1995.
- Arrebola FJ, Martínez Vidal JL, Fernández Gutiérrez A. Excretion study of endosulfan in urine of a pest control operator. *Toxicol Lett* 107:15-20, 1999.
- Ashford NA, Miller CS. Low-level chemical exposures: A challenge for science and policy. *Environ Sci Tech* 32:508-509, 1998
- Badia-Vila M, Ociepa M, Mateo R, Guitart R: Comparison of residue levels of persistent organochlorine compounds in butter from Spain and from other European countries. *J Environ Sci Health B* 35: 201-210, 2000.
- Bayarri S, Herrera A, Conchello MP, Arino AA, Lazaro R, YagueC (1998): Influence of meat processing and meat starter microorganisms on the degradation of organochlorine contaminants. *J. Agricultural Food Chem.* 46:3187-3193, 1998
- Carrasco JM, Cunat P., Martínez M., Primo, E.: Pesticide residue in total diet samples, Spain 1971-1972. *Pestic Monit*, 10:18-23, 1976.
- Derache, J. *Toxicología y seguridad de los alimentos*. Ed. Omega S.A. Barcelona. 1990).
- Espigares M., Coca, C., Fernández-Chrehuet, M., Moreno, O., Bueno A., Gálvez R: Pesticide concentrations in the waters from a section of the Guadalquivir river basin, Spain. *Environ Toxicol Water Qual* 12:249-256, 1997
- Fernández Alba AR, Agüera A, Contretas M, Penuela G, Ferrer 1, Barceló D. Comparison of various sample handling and analytical procedures for the monitoring of pesticides and metabolites in ground waters. *J Chromatography* 823:35-47, 1998
- Ferrer A, Bona MA, Castellano M, To-Figueras J, Brunet M: Organochlorine residues in human adipose tissue of the population of Zaragoza (Spain). *Bull Environ Contam Toxicol* 48:561-566, 1992.
- García AM, Fletcher T, Benavides FG, Orts E: Parental agricultural work and selected congenital malformations. *Am J Epidemiol* 149: 64-74, 1999.
- García-Rodríguez J, García-Martin M, Nogueras-Ocana M, de Dios Luna-delC J, Espigares García M, Olea N, Lardelli-Claret P: Exposure to pesticides and cryptorchidism: geographical evidence of a possible association. *Environ Health Perspect* 104:1090-1095, 1996.
- García-Repetto R, Garrido I, Repetto M: Determination of organochlorine, organophosphorus, and triazine pesticide residues in wine by GasChromatography with Electron-Capture and Nitrogen-Phosphorus Detection. *J. AOAC International*, 79:1423-1427, 1996.
- Gil García MI), Martínez Vidal JL, Martínez Galera M, Rodríguez Torreblanca C, Gonzalez C: Determination and degradation of methomyl in tomatoes and green beans grown in greenhouses. *J AOAC Int* 80, 1997.
- Gómez-Catalán. J, J. Planas, J. To-Figueras, M. Camps, J. Corbella: Organochlorine

- Pesticide Residues in the Population of Catalonia (Spain). Bull. Environ. Contam. Toxicol, 51:160-164, 1993.
- Gomez-Catalán. J, M. Lezaun, J. To-Figueras, J. Corbella (1995): Organochlorine Residues in the Adipose Tissue of the Population of Navarra (Spain). Bull. Environ. Contam. Toxicol. 54:534-540, 1995.
 - Gómez-Catalán J, Sabroso M, To-Figueras J, Planas J, Corbella J: PCBs residues in the adipose tissue of the population of Barcelona (Spain). Bull Environ Contam Toxicol 51: 160-164; 1991.
 - Hannon, W.H.; Hill, R.H. ; Bernert, J.T.; Haddock, L.; Lebron, G.; Cordero, J.F. Premature thelarche in Puerto Rico a search for environmental estrogenic contamination. Arch. Environm. Contam. Toxicol.16: 255-262, 1987.
 - Hernández F, Serrano R, Miralles MC, Font N. Gas liquid chromatography and enzyme-linked immune sorbent assay in pesticide monitoring of surface water from the Western Mediterranean (Comunidad Valenciana, Spain) Cromatographia 42:151-158, 1996
 - Herrera A, Arino A, Conchello P, Lazaro R, Bayarri S, Perez-Arquillue C, Garrido MD, Jodral M, Pozo R (1996):Estimates of mean daily intakes of persistent organochlorine pesticides from Spanish fatty foofstuffs. Bull. Environ. Contam Toxicol 56: 173-177, 1996
 - Herrero-C, Ozalla-D, Sala-M, Otero-R, Santiagosilva-M, Lecha-M, Tofigueras-J, Deulofeu-R, Mascaro-JM, Grimalt-J, Sunyer (1999): Urinary porphyrin excretion in a human population highly exposed to hexachlorobenzene. Arch Dermatol 135: 400-404, 1999.
 - Hotchkiss, J.H.. Pesticide residue controls to ensure food safety. Critical Rev. Food Sci.Nutrition. 31:191-203, 1992
 - Hoppin JA, Tolbert PE, Holly EA, Brock JW, Korrick SA, Altshul LM, Zhang RH, Bracci PM, Burse VW, Needham LL. Pancreatic cancer and serum organochlorine levels.Cancer Epidemiol Biomarkers Prev 9:199-205, 2000.
 - Lazaro R, Herrera A, Arino A, Conchello MP, Bayarri S: Organochlorine Pesticide-Residues in Total Diet Samples from Aragon (Northeastern Spain). J Agricultural Food Chem 44: 2742-2747, 1996.
 - Gomez-Catalán. J, M. Lezaun, J. To-Figueras, J. Corbella (1995): Organochlorine Residues in the Adipose Tissue of the Population of Navarra (Spain). Bull. Environ. Contam. Toxicol. 54:534-540, 1995.
 - Gómez-Catalán J, Sabroso M, To-Figueras J, Planas J, Corbella J: PCBs residues in the adipose tissue of the population of Barcelona (Spain). Bull Environ Contam. Toxicol 51: 160-164; 1991.
 - Hannon, W.H.; Hill, R.H. ; Bernert, J.T.; Haddock, L.; Lebron, G.; Cordero, J.F. Premature thelarche in Puerto Rico a search for environmental estrogenic contamination. Arch. Environm. Contam. Toxicol.16: 255-262, 1987.
 - Hernández F, Serrano R, Miralles MC, Font N. Gas liquid chromatography and enzyme-linked immune sorbent assay in pesticide monitoring of surface water from the Western Mediterranean (Comunidad Valenciana, Spain) Cromatographia 42:151-158, 1996.
 - Herrera A, Arino A, Conchello P, Lazaro R, Bayarri S, Perez-Arquillue C, Garrido MD, Jodral M, Pozo R (1996):Estimates of mean daily intakes of persistent organochlorine pesticides from Spanish fatty foofstuffs. Bull. Environ. Contam Toxicol 56: 173-177, 1996.

- Herrero-C, Ozalla-D, Sala-M, Otero-R, Santiagosilva-M, Lecha-M, Tofiguerras-J, Deulofeu-R, Mascaro-JM, Grimalt-J, Sunyer (1999): Urinary porphyrin excretion in a human population highly exposed to hexachlorobenzene. Arch Dermatol 135: 400-404, 1999.
- Hotchkiss, J.H.. Pesticide residue controls to ensure food safety. Critical Rev. Food Sci.Nutrition. 31:191-203, 1992.
- Hoppin JA, Tolbert PE, Holly EA, Brock JW, Korrick SA, Altshul LM, Zhang RH, Bracci PM, Burse VW, Needham LL. Pancreatic cancer and serum organochlorine levels.Cancer Epidemiol Biomarkers Prev 9:199-205, 2000.
- Lazaro R, Herrera A, Arino A, Conchello MP, Bayarri S: Organochlorine Pesticide-Residues in Total Diet Samples from Aragon (Northeastern Spain). J Agricultural Food Chem 44: 2742-2747, 1996.
- Longnecker MP, Rogan WJ, Lucier G. The human effects of DDT (dichloro diphenyl trichloroethane) and PCBs (polychlorinated bisphenyls) and an overview of organochlorines in public health. Annu Rev Public Health 18: 21144, 1987.
- López Navarrete. Exposición a xenobióticos estrogénicos y alteraciones congénitas de la anatomía del aparato genital masculino. Universidad de Granada (2000).
- Losada A, Fernández N, Díez MJ, Teran MT, García JJ, Sierra M: Organochlorine pesticide-residues in bovine-milk from Leon. Science Total Environ 181:133-135, 1996.
- Maroni, M; Fait, A: Health effects in men from long-term exposure to pesticides. Toxicology. 78:1-180, 1993.
- Martínez MP, Angulo R, Pozo R, Jodral M (1997): Organochlorine pesticides in pasteurized milk and associated health risks source. Food Chemical Toxicol 35:621-624, 1997.
- Martínez Montero E, A Romanos Lezcano, M Praena Crespo, M Repeto Jiménez, D Martínez Ruiz (1993): Compuestos organoclorados: relación de niveles sanguíneos en madres de recién nacidos y en leche materna con parámetros maternos y de lactantes. Estudio en la provincia de Huelva. An. Esp. Pediatr., 38: 493-498, 1993.
- Martín Rubi JC, Yelamos Rodríguez, Laynez Bretones F, y cols. Poisoning caused by organophosphate insecticides. Suty of 506 cases. Rev Clin Esp. 196:145-149, 1996.
- Miller, W.R.; Sharpe, R.M. Environmental oestrogens and human reproductive cancers. Endocrine-related cancer 5:69-96, 1998.
- Molina Carrasco, C. Residuos de insecticidas organoclorados en tejidos grasos de la población no expuesta de la Región de Murcia. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia, Murcia, 302 pp. 1994
- Nerin C, Polo T, Domeno C, Echarri I: Determination of some organochlorine compounds in the atmosphere. Int J Environl Anall Chem 65:83-94, 1996.
- Nerin C, Batlle R, Cacho J: Quantitative-analysis of pesticides in postconsumer recycled plastics using off-line supercritical-fluid-extraction GC-EDC source. Anall Chem 69:3304-3313, 1997.
- Olea N, Molina MJ, García-Martin M, Olea-Serrano MF: Modern agricultural practices: The human price. En: Endocrine disruption and Reproductive effects in Wildlife and Humans. Soto, A.M., Sonnenschein, C. y Colborn, T. eds. Comments in Toxicology, 1996, 455-474.
- Olea N, Barba A., Lardelli P, Rivas A, Olea-Serrano MF.: Inanvertent exposure to xenoestrogens in children. Toxicol. Industrial Health 15: 151-158, 1999.
- Parrón T, Hernández AF, Pla A, Villanueva E. Clinical and biochemical changes in

- greenhouse sprayers chronically exposed to pesticides. *Hum Exp Toxicol* 15:957-963, 1996.
- Parron T, Hernandez AF, Pla A, Villanueva E (1996): Clinical and biochemical changes in greenhouse sprayers chronically exposed to pesticides. *Hum Exp Toxicol* 15: 957-963, 1996.
 - Penuela GA, Barceló D. Application of C-18 disks followed by gas chromatography techniques to degradation kinetics, stability and monitoring of endosulfan in water. *J. Chromatography* 795:93-104, 1998.
 - Report European Union: Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway and Iceland, 1999, SANCO/397/01 Final, European Commission, 2001
 - Rita, P.; Reddy, P.R.; Venkatram, R.S. Monitoring of workers occupationally exposed to pesticides in grape gardens of Andhra Pradesh. *Environ. Res.*44: 15, 1987.
 - Rivas, A.M., Fernández M.F., Cerrillo, I., Ibarluzea, J., Olea-Serrano, M.F., Pedraza, V., Olea, N. Human exposure to endocrine disruptors: Standarization of a marker of estrogenic exposure in adipose tissue. *APMIS*, 109:1-13, 2001.
 - Sala M, Sunyer J, Otero R, Santiago Silva M, Camps C, Grimalt J: Organochlorine in the serum of inhabitants living near an electrochemical factory. *Occupational Environ Medicine* 56: 152-158, 1999.
 - To-figueras J, Sala M, Otero R, Barrot C, Santiago Silva M, Roda Milans-M, Herrero-C, Grimalt-J, Sunyer-J: Metabolism of hexachlorobenzene in humans- Association between serum levels and urinary metabolites in a highly exposed population. *Environ Health Perspect.* 105:78-83, 1997.
 - Urieta 1. Jalón M, Eguilro I. Food surveillance in the Basque Country (Spain). II. Estimation of the dietary intake of organochlorine pesticides, heavy metals, arsenic, aflatoxin M1, iron and zinc through the Total Diet Study, 1990/91. *Food Addit Contam* 13:29-52, 1996.
 - Valenzuela AI, Lorenzini R, Redondo MJ, Font G. Matrix solid-phase dispersion microextraction and determination by high-performance liquid chromatography with UV detection of pesticide residues in citrus fruit. *J. Chromatogr. A* 16: 101-107, 1999.
 - Van Veer P., Lobbezoo IE, Martín-Moreno JM y cols. DDT and postmenopausal breast cancer in Europe: case-control study. *B. Med J.* 315:8185, 1998.
 - Viana E, Molto JC, Font-Gaddresses: Optimization of a matrix solid-phase dispersion Method for the analysis of pesticide-residues in vegetables. *J. Chromatogr. A* 754:437-444, 1996.
 - Vidal JLM, Gonzalez FJE, Glass CR, Galera MM, Cano MLC: Analysis of lindane, alpha-endosulfan and beta endosulfan and endosulfan sulfate in greenhouse air by gas-chromatography: *J. Chromatogr. A* 765:99-108, 1996.

PARTE III.
DIOXINAS Y FURANOS EN LA REGIÓN DE MURCIA.

III.1. INVENTARIOS, OBJETIVOS, METODOLOGÍA Y MEDIOS RECEPTORES.

III.1.1. Inventarios internacionales de dioxinas.

La Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Región de Murcia ha desarrollado un importante y pionero estudio de valoración de la potencial descarga de compuestos orgánicos persistentes en el ámbito de la Comunidad Autónoma Murciana. El presente informe se ocupa específicamente de las descargas estimadas en la Región de Murcia para el caso de las dioxinas².

Los dos inventarios europeos de dioxinas al suelo y al agua³, así como los estudios de descargas al aire⁴, ambos comisionados por la Dirección General XI – Medio Ambiente – de la Unión Europea y desarrollados para la Agencia Ambiental del lander de Rhin-Westfalia (Alemania), contienen la identificación de los principales focos, las condiciones de descarga y las características de los sectores productivos más relevantes en la descarga de estos compuestos al aire, al suelo y a las aguas en el territorio de la Unión.

No obstante, consideramos importante resaltar que, actualmente los datos disponibles de emisiones y descargas de dioxinas son muy limitados y referidos a sectores industriales muy específicos. Estos datos, son altamente dispares entre sí, según el autor, la fuente, y los resultados de mediciones de equipos nuevos respecto de los que resultan al analizar unidades y equipamientos obsoletos (el ejemplo más palmatorio se da en el caso de las incineradoras de residuos urbanos donde la relación de emisiones de dioxinas entre una incineradora construida y operada con tecnología de los 70 y una moderna incineradora de residuos no en masa⁵, puede ser superior a 1000:1). Por ello, aunque constituyen un buen punto de partida para la investigación por parte de Estados Miembros y Comunidades Autónomas, es necesario un trabajo complementario, tal como el que este estudio desarrolla.

Exceptuando los datos de los inventarios europeos y el inventario nacional de dioxinas en España realizado hasta el año 2.001, los datos aquí incluidos constituyen el **primer inventario extensivo de presencia de dioxinas** que se realiza en la **Región de Murcia** y probablemente a nivel de una Comunidad Autónoma española, al menos según las indagaciones realizadas, bajo los criterios europeos (2000), los de Naciones Unidas (2001) y Convenio de Estocolmo (2001).

² Aunque a lo largo del informe se empleará la denominación de convención "dioxinas", tal como figura en la normativa (Directiva 2000/76/CE y Real Decreto 653/2003) y en la norma europea UNE EN 1948 de muestreo y evaluación de emisiones de dioxinas y furanos, esta denominación se referirá siempre, salvo que se indique específicamente otra cosa al conjunto de los 17 congéneres tóxicos de compuestos policlorados de dioxinas y furanos (PCDD/PCDF).

³ *Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe. Final Report. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany on behalf of European Commission DG Environment. September 1999. File reference EPSC/20591001/R003. Report number AEAT-4703. Report status FINAL REPORT ISSUE 2 – September 1999.*

⁴ *Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe. Final Report. LUA. Published in 1997.*

⁵ Residuos que han sufrido previamente un proceso de selección y clasificación, separando las partes plásticas y tratándolo y acondicionándolo para su posterior incineración controlada.

Así, este estudio proporciona, además de alguna información que puede comprobarse en los inventarios europeos, información adicional práctica extraída en los múltiples contactos mantenidos con los representantes de los sectores identificados como mayores focos de producción en los inventarios europeos de 1.997 y 1.999 de la Unión Europea y los resultados del *Instrumental Normalizado de Naciones Unidas* (UNEP)⁶.

Dentro de estos sectores, aquellos de los que se espera un mayor potencial de producción son:

- Producción y utilización de productos químicos (se entiende con una base clorada). Especial mención merecen los productos policlorados orgánicos que pueden generar contaminación específica por dioxinas.*
- Producción, distribución y empleo de pesticidas.*
- Incendios accidentales con presencia de sustancias cloradas.*
- Depósito de residuos en vertedero.*
- Industria de transformación de metales no férreos, especialmente aquella en la que se dan tratamientos térmicos al metal (cobre, plomo, zinc, aluminio).*

Dado que la evaluación de la descarga de dioxinas al medio ambiente es una tarea ardua, tanto por la complejidad de sus procesos de formación como por el gran número de industrias que los sectores prioritarios de la UE pueden abarcar en el territorio de la Comunidad Autónoma de Murcia, los resultados aquí presentados deben ser únicamente la base de los trabajos posteriores a desarrollar para una mejor comprensión de los mecanismos de formación, el control de los focos principales y el establecimiento de políticas de incentivación a los titulares de las actividades en la mejora de su comportamiento ambiental.

III.1.2. Objetivos del presente estudio.

El presente trabajo pretende elaborar un primer inventario base integrado de compuestos orgánicos persistentes y una evaluación de las descargas más relevantes de dioxinas al aire, al agua y al suelo.

El inventario parte de la información disponible en la mayoría de las publicaciones de la Unión Europea y los criterios de trabajo validados por la Unión Europea a través de los dos inventarios integrados de dioxinas realizados en 1.997 y 1.999 antes citados, así como las conclusiones de los trabajos del Programa Medioambiental de Naciones Unidas (UNEP) Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos (Revisión 2001). La principal ventaja de esta evaluación inicial es que especifica y, en su caso, valida y concreta las previsiones de los inventarios integrados de la UE, en cuanto a las descargas al aire (emisiones), descargas al suelo (por vertido directo, deposición desde el aire, sedimentación en el fondo de los cauces o producción in situ, tal como el caso de los incendios) o descargas al agua, por transferencia desde el suelo o el aire, para el territorio de la Región de

⁶ *Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos. Revisión 2001. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA).*

Murcia.

Disponer de un conocimiento inicial que permita la planificación de políticas adecuadas para acometer la mejora de la calidad ambiental de la Región y prevenir la exposición a compuestos tóxicos peligrosos por parte de la población, así como la prevención del daño potencial al medio ambiente, con arreglo a los principios establecidos en la Ley 1/1995, de 8 de marzo, de Protección del Medio Ambiente de la Región de Murcia.

En primer lugar, el inventario proporciona una adecuada comprensión de la significancia relativa de cada uno de los procesos industriales en la descarga global de dioxinas al medio para ayudar en una implantación de vigilancia ambiental y medidas de estimulación que posibiliten un desarrollo sostenible.

Aunque los datos cuantitativos son muy escasos, se conoce con arreglo a los inventarios europeos que las descargas al agua son significativamente menores que las descargas al aire y al suelo⁷. Por ello, este inventario se centra principalmente en las descargas a través de las emisiones y las descargas al suelo, sean éstas por descarga directa o por deposición o transporte desde otro medio. El hecho de que las descargas al agua sean menores se basa fundamentalmente en que en el tratamiento del agua lo que se hace es concentrar las dioxinas en el lodo de depuradora. No obstante, varios autores coinciden en la importancia de reducir las descargas al agua por ser ésta una vía clave de exposición y entrada en la cadena trófica, por integrarse en el ecosistema acuático y pasar a la ingesta a través del agua de bebida o de los productos de alimentación marinos (mariscos, pescados, ...).

El trabajo sigue las líneas marcadas por la DG-XI en la mejora del inventario, concentrándose en el balance entre los focos de más elevado potencial de emisión (tales como la incineración de residuos clorados, especialmente aquella que carece de controles específicos) y los focos que son más relevantes en términos de impacto y exposición ambiental (por ejemplo la utilización de pesticidas, el vertido de lodos potencialmente contaminados en vertedero, ...). Se tienen en cuenta asimismo las potenciales tendencias futuras en los procesos productores para seleccionar los focos más relevantes.

Además, se efectúa una identificación, dentro de los procesos más relevantes del origen de las dioxinas y furanos en los mismos, que permitan una colaboración entre la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Región de Murcia y las actividades productoras en la búsqueda de soluciones de mejor tecnología disponible que no ocasione costes excesivos (MTDNCE), dentro del espíritu de la Directiva IPPC 96/61/CE y nuestra Ley 16/2002, de prevención y control integrado de la contaminación.

No obstante, para la mejora del conocimiento y la aproximación a una comprensión de los mecanismos de formación y prevención de la contaminación es evidente que se precisará un estrecho contacto entre los titulares de las industrias afectadas o sus representantes en asociaciones sectoriales y los profesionales de la Administración en la búsqueda de soluciones viables.

⁷ Tanto por la naturaleza de los propios compuestos, altamente apolares y por tanto con un producto de solubilidad prácticamente despreciable, como por los propios procesos industriales que tienden a concentrar en los fangos las emisiones o a descargarlas vía emisiones gaseosas a la atmósfera.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el principal objetivo de este trabajo es⁸:

Identificar los principales focos de emisiones al aire, al agua y al suelo en la Región de Murcia.

El control de los niveles de emisión a la atmósfera, con normativas cada vez más restrictivas, por ejemplo, dará lugar a una transferencia de la contaminación al suelo, como consecuencia de la deposición de polvo atmosférico seco o de lodos de depuración procedentes de sistemas de depuración de emisiones que a su vez pueden generar efluentes con contaminación en caso de arrastres al agua. Únicamente un enfoque integrado permitirá comprender y cubrir las vías de exposición potenciales, estableciendo sistemas de reducción y control de las emisiones de descarga de dioxinas al medio, evitando la transferencia de un medio a otro de contaminación.

III.1.3. Medios receptores de descarga de dioxinas

Una de las primeras decisiones que es preciso tomar cuando se aborda un inventario de contaminantes a los que la población va a estar expuesta consiste en definir los medios a través de los cuales va a transferirse la población y, por tanto, las circunstancias de exposición que serán las que, en definitiva, creen el riesgo, en función del grado de contacto entre el sujeto expuesto y el agente contaminante.

De manera coherente con los principios establecidos en la literatura científica publicada, así como basándonos en las conclusiones de los inventarios europeos y el programa UNEP Chemical Safety, como más adelante se detalla, los medios receptores que, a su vez constituyen vías de exposición, serán los clásicos "vectores ambientales", a saber: atmósfera (emisiones gaseosas controladas o no), aguas y suelos.

Atmósfera

Las emisiones desde instalaciones industriales, de incineración, vertederos con combustión incontrolada, procesos térmicos y otros en los que existe presencia o se da formación de compuestos orgánicos clorados constituyen un foco de contaminación atmosférica, tal como está regulado en nuestra Ley de Protección del Ambiente Atmosférico (Ley 38/1972) y deben ser controlados tanto por los riesgos de exposición directos (a través de las vías respiratorias) como indirectos de transferencia de la contaminación de un medio a otro (deposición seca o húmeda sobre el suelo).

La regulación en la Región de Murcia en esta materia está reflejada por una parte en la normativa general de protección del medio ambiente y, por otra, en la legislación sectorial estatal relativa a la incineración (según el Reglamento aprobado por Real Decreto 653/2003), así como por las disposiciones comunitarias de aplicación a los focos de incineración en la región (Directiva 2000/76/CE y relacionadas).

⁸ Los objetivos aquí establecidos son los empleados por otras autoridades ambientales internacionales para sus propios inventarios de dioxinas y compuestos orgánicos persistentes. Por su claridad cabría mencionar el *Inventory of Dioxin and Furan Emissions to Air, Land and Water in Ireland for 2000 and 2010. (2000-DS-2-M1). Main Report. Environmental Protection Agency Ireland. 2.002*

No obstante, las emisiones a la atmósfera poseen regulación únicamente en lo que se refiere a las instalaciones de incineración específicamente autorizadas, a saber:

1. *Incineradoras de residuos municipales.*
2. *Incineradoras de residuos industriales, tanto peligrosos como no peligrosos, y residuos hospitalarios.*
3. *Coincineración de residuos en plantas no específicamente destinadas a la incineración tales como los hornos de cemento, las centrales térmicas que empleen combustibles alternativos y la incineración de residuos hospitalarios en instalaciones no específicas.*

En cualquier caso, la incineración específica o coincineración no constituye, hoy día, ni el único caso ni por supuesto el mayor foco de contribución a las emisiones de dioxinas entre las actividades antrópicas, tal como se refleja en los inventarios europeos, debido a la importante mejora tecnológica que dichos procesos han experimentado.

Otras actividades sin un control estricto ni una legislación específica al respecto tales como el empleo de determinados combustibles en centrales térmicas, craqueo catalítico en plantas de refino en condiciones no controladas, incendios intencionados o accidentales con presencia de compuestos clorados (por ejemplo la quema de rastrojos, incluso asociada a la eliminación irregular de residuos de pesticidas y residuos peligrosos, como plásticos) constituyen prácticas que no por estar exentas de regulación constituyen focos de emisiones al aire menos importantes, con arreglo a la diversa literatura científica publicada consultada.

Además, en este tipo de focos menos controlados en la materia, particularmente en el caso de las emisiones en vertederos en combustión y otras combustiones incontroladas (con temperaturas inferiores a las necesarias para la reducción de dioxinas que con arreglo a la Directiva 2000/76/CE y su transposición española, requiere de 850 °C y 2 segundos de tiempo de residencia de los gases a esa temperatura, lo que no se da en estos casos) no se dispone de prácticamente ninguna referencia de mediciones reales in situ a nivel de la Unión Europea con estimaciones que llevan asociada una gran incertidumbre.

Esto resulta en parte lógico debido a que se trata en algunos casos de hechos incidentales y puntuales (cuando no clandestinos) que no es posible controlar, además de la propia dificultad técnica de obtener un resultado representativo de emisiones en este tipo de focos de naturaleza difusa y puntual.

En general, la generación de PCDD/Fs y su liberación a la atmósfera, puede producirse o acentuarse debido a uno o varios de estos factores:

- *Procesos de alta temperatura (>200°C) y/o combustión incompleta.*
- *Carbono orgánico.*
- *Cloro.*
- *Productos que contienen PCDD/Fs.*

Sin embargo, todo ello dependerá de las circunstancias del proceso y de los controles a los que se someta.

Suelo

Las descargas sobre el suelo ocurren principalmente por:

- *La deposición de polvo atmosférico procedente de los focos emisores en los puntos de impacto de los penachos de emisión.*
- *El depósito de residuos y fangos procedentes de sistemas de tratamiento de las emisiones atmosféricas para evitar su emisión por chimenea, por ser este el vector más regulado, especialmente antes de la aplicación de la Directiva 2000/76/CE y su antecesora Directiva 1994/67/CE de incineración de residuos, que no fijaban criterios claros respecto de la contaminación del suelo; aún a día de hoy sin más regulación que una breve cita en la Ley 10/98 de Residuos en todo el ámbito del estado y a nivel de la Unión Europea.*
- *El depósito de cenizas y escorias de fondo no tratadas procedentes de plantas de combustión, especialmente aquellas que no poseen un buen control de las condiciones de combustión (temperatura, exceso de aire, tiempo de residencia, ...).*
- *Depósito de químicos no deseados resultantes de procesos de formulación.*
- *Deposición de fangos de depuración en plantas que contienen compuestos clorados u otros residuos contaminados y*
- *Por la fabricación, distribución y utilización de pesticidas sobre el suelo capaces de poseer estos compuestos y liberarlos al suelo.*

El vector suelo es quizás el más pobremente regulado. De hecho, a fecha de publicación del presente informe no existe consenso sobre los criterios de regulación de la calidad mínima que un suelo debe poseer para ser apto para un determinado uso, existiendo una serie de criterios empleados comúnmente pero sin valor legal o regulatorio (como podría ser el caso de los niveles criterio de la legislación holandesa).

Algunas Comunidades Autónomas han establecido en casos puntuales valores límite para algunos compuestos orgánicos persistentes como en el caso de Galicia con la Ley 8/2002 de Diciembre, de protección del ambiente atmosférico, y se han producido algunas sentencias altamente esclarecedoras y a favor de una protección más estricta del suelo, en combinación con la atribución de las responsabilidades civiles en materia de contaminación del suelo, casi a imagen y semejanza de lo establecido en las normas norteamericanas como la conocida como "Ley Superfund".

No obstante, en materia de protección legal de los suelos queda prácticamente todo por hacer a nivel de la UE (y, en consecuencia, a nivel estatal, si bien hace años que se espera la aprobación de una ley al respecto), con el establecimiento de un marco comunitario sólido y coherente, por un lado con los principios establecidos en la Directiva 2000/76/CE y, por otro, con los criterios de prevención y control integrado de

la contaminación propugnado en nuestra Ley 16/2002 de IPPC (Directiva 1996/61/CE).

Medio acuático

La contaminación por dioxinas en el medio acuático se produce básicamente como consecuencia de las descargas de estos compuestos en los efluentes industriales al Dominio Público Hidráulico continental y al Dominio Público Marítimo-Terrestre, así como por la descarga ilegal de residuos peligrosos al agua (tal como la descarga de aceites contaminados con compuestos clorados), la escorrentía de pesticidas contaminados a los cursos de agua, etc.

Se producen liberaciones de dioxinas y furanos al agua, principalmente en los siguientes casos:

- *Descarga de aguas en procesos que interviene el cloro y/o productos contaminados por PCDD/Fs, o en procesos térmicos en los que se han utilizado depuradores húmedos para limpiar los gases de escapes.*
- *Uso de plaguicidas contaminados por dioxinas o PCBs.*
- *Lixiviados de lugares de almacenamiento o evacuación de materiales contaminados por PCDD/Fs.*

No obstante, el agua es básicamente un vector de transporte hacia el suelo, si bien ha generado preocupación por tratarse de una vía de exposición prioritaria tanto por el consumo directo de agua tratada en las redes de suministro como por la transferencia desde el agua a los alimentos.

Productos

La presencia de PCDD/Fs en los productos es debido a la adsorción que experimenten estos productos sobre los sólidos. Así, se han hallado altas concentraciones de estos contaminantes en fenoles clorados y sus derivados, como por ejemplo pentaclorofenol o bifenilos policlorados (PCBs).

Sin embargo, debido a modificaciones de procesos, a sustitución o prohibición del empleo de ciertas sustancias químicas y un control efectivo de la fuente del contaminante, se ha conseguido una reducción de estas sustancias.

Residuos

Los procesos que pueden transferir PCDD/Fs a residuos son elevados, pero básicamente podemos encontrar: basura doméstica y residuos peligrosos, inertes y no peligrosos; productos secundarios de la combustión y procesos térmicos; residuos de producción.

III.2. METODOLOGÍA DEL INVENTARIO.

Con arreglo a lo establecido en el paquete UNEP y los criterios de los inventarios europeos cabe considerar 5 pasos clave, a saber:

- a) Identificar las principales categorías de focos emisores.*
- b) Comprobar dichas categorías y, dentro de ellas, los sectores específicos y su presencia en la Región de Murcia, en base a inventarios disponibles.*
- c) Identificar los procesos desarrollados en cada una de las subcategorías en relación a la producción de dioxinas y clasificar los procesos.*
- d) Cuantificar las emisiones o descargas por medio de un programa de muestreos, evaluación y análisis, allí donde es viable hacerlo y*
- e) Extrapolar a una base sectorial y regional los resultados obtenidos con arreglo a los criterios de la guía de UNEP.*

Se partió del estudio de una base de datos refundida de unas 3.000 empresas de la Región a partir de la cual se seleccionaron las empresas más representativas de los sectores de interés. Esta fase del trabajo requirió un gran consumo de tiempo puesto que fue necesario contactar directa o indirectamente con un importante número de empresas para proporcionar consistencia a los datos de base, de modo que permitiese confirmar el tipo de producción de dioxinas en el proceso y garantizar que se daría el uso más adecuado a los muestreos a realizar, dado lo reducido de los mismos y los objetivos establecidos que cubrían un gran alcance.

La primera acción necesaria, una vez clarificada la metodología de trabajo es la selección de los principales sectores industriales o no industriales que pueden contribuir de modo más significativo a las emisiones de dioxinas.

El Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de dioxinas y furanos de la UNEP establece una serie de categorías de focos emisores principales:

- 1** Incineración de residuos:
 - 1.1 Residuos sólidos urbanos
 - 1.2 Residuos peligrosos
 - 1.3 Residuos médicos
 - 1.4 Desechos de fracción ligera
 - 1.5 Lodos de aguas residuales
 - 1.6 Residuos de combustión de madera
 - 1.7 Cadáveres de animales
- 2** Metales ferrosos y no ferrosos:
 - 2.1 Sinterización del metal hierro
 - 2.2 Producción de coque
 - 2.3 Producción de acero
 - 2.4 Producción de cobre
 - 2.5 Producción de aluminio
 - 2.6 Producción de plomo
 - 2.7 Producción de zinc

- 2.8 Producción de latón
- 2.9 Producción de magnesio
- 2.10 Desguazadoras (por ejemplo, automóviles)
- 2.11 Recuperación térmica de cable
- 3** Generación de energía y calor:
 - 3.1 Plantas de energía por combustible fósil
 - 3.2 Plantas de energía por biomasa
 - 3.3 Combustión de terraplenes y biogás
 - 3.4 Calefacción doméstica y cocina (biomasa)
 - 3.5 Calefacción doméstica (combustibles fósiles)
- 4** Producción de productos minerales:
 - 4.1 Hornos de cemento
 - 4.2 Cal
 - 4.3 Ladrillo
 - 4.4 Vidrio
 - 4.5 Cerámica
 - 4.6 Mezclado de asfalto
- 5** Transporte:
 - 5.1 Motores de cuatro tiempos
 - 5.2 Motores de dos tiempos
 - 5.3 Motores diesel
 - 5.4 Motores de aceite pesado (barcos, etc)
- 6** Procesos de combustión incontrolada
 - 6.1 Incendios/quema de biomasa
 - 6.2 Incendios, quemados de residuos, incendios en terraplenes, incendios accidentales
- 7** Producción de productos químicos y bienes de consumo:
 - 7.1 Fábricas de pasta de papel
 - 7.2 Fábricas de papel
 - 7.3 Industria química
 - 7.4 Industria del petróleo (refino)
 - 7.5 Plantas textiles
 - 7.6 Plantas de cuero
- 8** Varios:
 - 8.1 Desecado de biomasa
 - 8.2 Crematorios
 - 8.3 Ahumaderos
 - 8.4 Residuos de limpieza en seco
 - 8.5 Consumo de tabaco
- 9** Disposición:
 - 9.1 Lixiviado de terraplenes
 - 9.2 Aguas residuales / tratamiento de aguas negras
 - 9.3 Compostado
 - 9.4 Vertidos a aguas abiertas
 - 9.5 Evacuación de residuos del aceite.
- 10** Puntos calientes:

En este apartado se incluyen actividades que han podido producir contaminación del suelo o de sedimentos con PCDD/PCDF. Se requiere una evaluación específica de lugar comenzando por una evaluación histórica.

En Europa, algunos países han efectuado algunos inventarios, proporcionando bien a través de datos medidos, bien a través de factores de emisión estimativos, los rangos de emisión de algunos de estos sectores, tal como se presenta a continuación.

Tabla III.2.: Rangos de factores de emisión empleados en diversos inventarios para las principales categorías de emisión consideradas en el Programa UNEP y el inventario europeo de emisiones de dioxinas (Vector Aire).

Sector	Rango de factores de emisión (en $\mu\text{g TEQ} / \text{Tm salvo crematorios}$ que se expresa en $\mu\text{g TEQ} / \text{cremación}$)				
	1	2	3	4	5
<i>Incineración RSU</i>	0,5 – 3500	0,8-231	No disponible	1,5-90	0,025-118
<i>Siderurgia Acero</i>	0,01-10	0,7-10	0,16-0,2	0,2-5	1,15
<i>CC.TT. Carbón</i>	10	0,04 – 4,8	5,7 – 9,3	No disponible	0,087
<i>Hornos cemento</i>	0,15 – 5	0,02-1,08	0,2-1,08	0,15-5	0,29
<i>Crematorios</i>	0,4-90	2,4-80	0,5-28	3 - 40	0,5
<i>Combustión incontrolada residuos domésticos</i>	300	No disponible	1-300	75,5-3230	140

Factores provenientes de los datos de:

- 1: UNEP Toolkit Emission Factors (utilizado en este estudio).
- 2: A Review of Dioxin Emissions in the UK (HMIP, 1995).
- 3: New Zealand Inventory (Buckland *et al.*, 2000).
- 4: European Dioxin Inventory (LUA, 1997).
- 5: Draft Inventory of Sources of Dioxins in the United States (USEPA, 1998).

Como se puede constatar fácilmente los rangos de factores de emisión son tan amplios y tan poco reproducibles que no permiten una estimación rigurosa de las descargas al medio ambiente, si éstos no son complementados con mediciones realistas en los focos, además de la ya mencionada variabilidad inter-sectorial por las diferentes tecnologías aplicadas y el diferente grado de presión administrativa por parte de la Administración en el control de los efectos ambientales de las actividades.

III.3. DIOXINAS EN LA REGIÓN DE MURCIA

Cruzando los sectores prioritarios del Programa UNEP Chemicals y los establecidos en los inventarios europeos, con la industria de la Región de Murcia se obtiene la relación final de plantas potencialmente emisoras.

En este capítulo también se determinan de una manera implícita los sectores que han sido considerados prioritarios para la elaboración del informe. Se indican, de igual modo, los sectores que deberán ser evaluados en inventarios futuros y que aportarán una visión más integradora al conjunto de la actividad industrial de la Región de Murcia.

III.3.1. Sectores poco relevantes en la Región de Murcia

Incineración de desechos sólidos urbanos (1.1. UNEP)

Aunque la mayoría de este tipo de residuos son considerados no peligrosos, puede incluirse entre estos desechos, materiales clasificados como peligrosos (pilas, pinturas, insecticidas, medicamentos,...). El tratamiento conjunto de estos desechos asimilables a urbanos contaminados con material peligroso, genera una fuerte contaminación, por ello resulta de elevada importancia la segregación de los desechos en el origen.

Los PCDD/Fs son generados durante la combustión (debido a una mala combustión, temperatura inadecuada, elevada concentración de CO...), o una vez concluido el proceso, y se enfrían los gases de salida. También pueden provenir del material de entrada, ya contaminado con estos compuestos.

Por todo ello, las liberaciones a la atmósfera son las más importantes en esta categoría, junto con las liberaciones en las cenizas volantes. Sin embargo, las emisiones al agua sólo son producidas cuando se utiliza un depurador húmedo como sistema de retención de partículas.

La situación en España hace que, de las plantas de incineración existentes, los niveles de emisión y los niveles tecnológicos sean muy dispares.

En la actualidad, la Región de Murcia no dispone de plantas de incineración de residuos para el tratamiento de los residuos urbanos, habiéndose adoptado como solución prioritaria el compostaje y la utilización agrícola puntual, por lo que no cabe profundizar particularmente en el sector.

Incineración de desechos peligrosos. (1.2 UNEP)

Los residuos peligrosos son aquellos que contienen materiales peligrosos en cantidades significativas, recogidas en el Catálogo Europeo de Residuos: CER y en la Orden Ministerial 304/MAM/2002.

Entre los residuos allí considerados se encuentran solventes, pinturas, tintes, baterías, productos químicos halogenados, plaguicidas, aceites, lubricantes, productos farmacéuticos... además de los recipientes que los contengan y otros materiales contaminados por ellos.

Esta categoría comprende la incineración de este tipo de desechos en hornos a temperaturas superiores a los 1000° C. Sin embargo, los PCDD/Fs únicamente son producidos, como en el caso anterior, por la elevada concentración de materia halogenada presente en los residuos, o la combustión incompleta o deficiente de los mismos.

En Murcia, la gestión de residuos peligrosos mediante incineración no está desarrollada, habiéndose optado por otros medios. Determinados residuos peligrosos son empleados como combustible auxiliar, para que, conjuntamente con combustibles convencionales, aporten la energía necesaria para la fabricación de clinker de cemento.

Sí se produce, sin embargo, valorización energética de aceites usados en la Región. Según datos del año 2000 del Ministerio de Medio Ambiente, el 2% del aceite usado generado en el Estado ha tenido como destino el reciclaje en Murcia, un 15% en la fabricación de productos asfálticos y un 85 % en la valorización energética que se reparte en la producción eléctrica un 23 % y el 62% en energía calorífica.

El resto de los gestores finales de residuos peligrosos en Murcia no incineran, ni tratan residuos que puedan suponer un peligro inminente de generación de dioxinas.

Incineración de desechos médicos (1.3 UNEP)

Los desechos médicos, son los resultantes de actividades médicas, y que contienen entre otros: productos farmacéuticos, sangre, jeringuillas, material infeccioso, material de embalaje,... Suelen tratarse térmicamente por incineración o pirólisis para destruir con seguridad los virus, patógenos y bacterias. Durante este proceso pueden formarse los PCDD/Fs y ser liberados principalmente a la atmósfera, en mayor medida si se trata de combustión en pequeños hornos sin ningún o escaso control de emisiones. La producción de dioxinas y furanos estaría originada por una mala combustión, o por la introducción de plásticos o productos halogenados que interfieren en el proceso. Las liberaciones como residuos (cenizas), también se considerarían en este caso. Sin embargo, las liberaciones al agua son consideradas únicamente en el caso de disponer de depuradores húmedos para la retención de partículas.

En Región de Murcia no se produce incineración de residuos sanitarios. Los residuos de clase 3, **citostáticos** (son los medicamentos utilizados en tratamientos antitumorales, el material sanitario de un solo uso en contacto con el medicamento y las excretas de los pacientes así tratados, y que todos ellos suponen un alto riesgo para la salud) son almacenados y posteriormente enviados a incinerar a Francia (Prociner-Vassens, unas 28 Tm/año).

En cuanto a los residuos **biosanitarios** no citostáticos, ni radiactivos (agujas, jeringuillas, guantes...), sólo están autorizados en la Región dos gestores. Dichos residuos son esterilizados a una temperatura y presión determinadas para garantizar su total descontaminación y eliminación de la carga bacteriana y, por tanto, de su capacidad infecciosa que es el factor de riesgo y posteriormente depositarlos en vertedero.

Además de estos residuos, podemos considerar también los restos generados tras las investigaciones de la Policía Sanitaria Mortuoria que van a incineración.

Incineración de desechos de desguace (1.4 UNEP)

Este tipo de residuos son los generados tras el final de la vida útil de vehículos, electrodomésticos,... para reducir su volumen tras haber separado los materiales recuperables o los considerados residuos peligrosos. Tras la separación de los metales ferrosos, no ferrosos, vidrio y otros materiales pesados, se obtienen fracciones conglomeradas de peso ligero (o "borra") que en ciertos casos se puede eliminar mediante la incineración.

En el caso de producirse una combustión no controlada de este tipo de desechos, las emisiones a la atmósfera de PCDD/Fs podrían ser elevadas, puesto que algunos elementos pueden contener sustancias precursoras de las dioxinas (líquidos de frenos, compuestos clorados empleados en el vehículo, restos de aceite usado, ...). Las emisiones serán menores si se controlan las condiciones de combustión y se utilizan sistemas de depuración de gases, lo cual no es esperable en el caso de instalaciones clandestinas.

Sin embargo, éste no es el caso de Murcia, al menos de modo declarado y controlado, puesto que los gestores autorizados para tratar los vehículos usados, únicamente separan los residuos peligrosos (como baterías, líquidos de freno, gasolinas....) y los envían a los gestores autorizados para su tratamiento adecuado. El resto del material no aprovechable se comprime y se envía a una desguazadora fuera de la Región para su separación y gestión.

Incineración de lodos de alcantarilla y fangos de Estaciones de Tratamiento de Aguas Residuales (1.5 UNEP)

Los denominados por el inventario UNEP como "lodos de alcantarilla" son generados en el proceso de tratamiento de las aguas residuales municipales, agrícolas o industriales. Este agua contiene sólidos, y las dioxinas y furanos existentes en ella se adsorben en ellos, puesto que, como se ha citado, las dioxinas por su apolaridad son prácticamente insolubles en agua.

La gestión de estos lodos puede ser llevada a cabo en vertederos, plantas de compostaje o incineración controlada. También puede ser utilizada en calderas de combustibles sólidos, centrales termoeléctricas u hornos de cemento, tal como se hace en otros lugares del mundo.

Puesto que estos lodos pueden contener fácilmente compuestos halogenados, contaminantes orgánicos y metales pesados, particularmente cuando la Estación de Tratamiento de Aguas Residuales (EDAR) combina la recepción de procesos industriales que puedan emplear este tipo de sustancias, el proceso de formación de PCDD/Fs es favorable por la fuerte concentración de sólidos que genera la deshidratación de fangos, así como por los procesos de respiración endógena y otros procesos bacterianos anaerobios. Los vectores de liberación en este caso son la atmósfera y los residuos.

Los lodos generados en las estaciones depuradoras de los diferentes municipios de la Región de Murcia, tampoco cuentan con un tratamiento térmico para su recuperación o valorización con lo cual la liberación al aire queda condicionada; los lodos generalmente son enviados a una planta de compostaje o depositados en vertedero

autorizado.

Incineración de desechos de madera y biomasa tratada (1.6 UNEP)

En esta categoría se encuadra la incineración en hornos bajo condiciones controladas, de madera y biomasa tratada. Estos restos de madera, procedentes de muebles, materiales de construcción, embalajes,... que fácilmente pueden contener pinturas, plaguicidas, conservantes, etc. que al ser incinerados pueden dar origen a PCDD/Fs, puesto que en muchas ocasiones la combustión no es del todo eficiente; además de que, si la madera está tratada con compuestos orgánicos, se liberarán dioxinas.

La generación de estos contaminantes está influida principalmente por la composición de la materia prima que se quema, y se ve favorecida por la presencia de hidrocarburos halogenados o metales pesados. El principal vector de descarga de estos contaminantes es la atmósfera, aunque la concentración de las cenizas será también elevada.

No hemos detectado este tipo de tratamiento para la madera tratada con sustancias potencialmente contaminantes, o mezclada con otra madera contaminada (pinturas, plaguicidas, conservantes...) en Murcia, aunque sí han sido identificadas empresas que gestionan este tipo de residuos, pero en ninguna de ellas parece haber incineración. Al menos en principio, en la industria de la madera de la Región no se emplean estos restos como combustible, enviándose los mismos a otras empresas de aglomerado próximas a la Región.

Combustión de cadáveres de animales (1.7)

La combustión de cadáveres de animales se produce para evitar riesgos de contaminación a humanos derivados de enfermedades de los animales, y de los procesos de putrefacción. Generalmente el tipo de instalaciones empleadas para tal fin de antigua tecnología, no garantizan una combustión completa y un sistema de retención de partículas efectivo, y son quemados en hornos de tecnología mínima, de manera que se puede producir la liberación de contaminantes a la atmósfera. La concentración de PCDD/Fs en cenizas también puede ser representativa.

Sin embargo, desde el 1 de mayo de 2003 el Reglamento 1774/2002 establece que, tanto los cadáveres de rumiantes como los de porcino y resto de especies, se eliminarán mediante digestión en una planta autorizada. Por ello, estas instalaciones deberán contar con un control mínimo por parte de la Administración que garantice unas condiciones de seguridad. En la actualidad, en la Región de Murcia se está llevando a cabo la digestión de ovino, caprino y vacuno, aunque todavía no se incluye la destrucción de los porcinos.

El proceso de digestión de restos catalogados como MER se lleva a cabo en dos empresas de la Región de Murcia. Este proceso se realiza en un autoclave a 133º C, y 3,1 Bar de presión durante 20 minutos. También se cuenta con otras empresas gestoras de residuos procedentes de animales.

Para el caso de materiales de la categoría 3 del Reglamento 1774/2002 (No MER), se produce una valorización de los residuos cárnicos a 140º C, y a partir de estas grasas de animales se fabrican piensos. Los restos no valorizables son enviados a un

vertedero autorizado tras ese tratamiento térmico.

Sinterización del mineral de hierro (2.1 UNEP)

En el proceso de sinterización de hierro se aglomeran, gracias a la combustión, partículas finas del metal, para pasar posteriormente al proceso de producción de hierro.

Los PCDD/Fs se producen en el lecho del sinterizado, favorecido por las irregularidades del proceso de combustión, y aumentado por la utilización de compuestos halogenados, aceites, y otros contaminantes en el proceso. Las liberaciones son producidas generalmente a la atmósfera, y como residuo en el polvo recogido de los dispositivos de retención de partículas, que pueden volver a introducirse en el proceso o gestionarse como residuo.

En la Región de Murcia, no se conoce planta alguna de sinterización de hierro, por lo que no se ha incluido en el inventario presente, si bien se debería considerar en el caso de un desarrollo industrial en este sentido.

Recuperación térmica de cables (2.12 UNEP)

Mediante este proceso de combustión, se recupera la chatarra del cobre que forma el cable, a la vez que se quema el material aislante que lo recubre. Sin embargo, esta combustión puede liberar fácilmente PCDD/Fs a la atmósfera, pues durante el proceso confluyen los cuatro factores potencialmente generadores: altas temperaturas, carbón (en las vainas), derivados clorados (PVC u otros) y presencia de un potente catalizador del proceso (cobre). Por ello, será prioritario descubrir estos procesos dentro del ámbito a estudiar y exigir condiciones controladas en hornos y con sistemas de limpieza de gases.

En la Región de Murcia, no ha sido identificado ningún establecimiento industrial dedicado específicamente a este proceso, pero sería conveniente una investigación más profunda de la disposición de este tipo de materia una vez retirado, y su reprocesado en plantas legales o quemas incontroladas, para posteriormente evaluar las posibles emisiones a la atmósfera.

Producción de coque (2.2 UNEP)

El coque se produce mediante la carbonización del lignito o la antracita. Se introduce el carbón en los hornos y se someten a temperaturas de 1000° C en ausencia de aire. Posteriormente el coque se enfría con agua.

En la Región de Murcia no existen plantas conocidas de producción de coque.

Plantas de producción de hierro y acero (2.3 UNEP)

Este tipo de industria emplea diferentes tipos de materia prima en los procesos: minerales, chatarra, carbón, cal, aceites y plásticos, aditivos,... Las liberaciones de contaminantes se producen a la atmósfera, generalmente junto con los gases de salida del horno, en emisiones fugitivas, y son debidas básicamente al empleo de chatarra de mala calidad como fuente de alimentación.

En la Región de Murcia no existe este tipo de industria en funcionamiento que haya podido ser identificada durante los trabajos de campo.

Producción de cobre (2.4 UNEP)

Este sector, resulta interesante para el estudio de las liberaciones de dioxinas y furanos, debido a que el cobre es el metal más eficiente como catalizador del proceso de formación de estos contaminantes. Más aún, las liberaciones serán elevadas en el caso de que exista procesado térmico de cobre secundario, es decir, reprocesado de chatarra que contiene este metal.

En la Región de Murcia, no ha sido detectada planta alguna de producción de cobre.

Producción de aluminio (2.5 UNEP)

La producción primaria de aluminio se realiza mediante el refinado de la alúmina y su posterior reducción electrolítica, pasando a aluminio metálico. El tipo de horno depende del tipo de materia prima empleada, el método de flujo, la cantidad de aluminio a reciclar y el tipo de combustible. Sin embargo, la generación de PCDD/Fs en este sector es debida principalmente al procesado térmico de la chatarra para su recuperación, puesto que puede estar contaminada con pinturas, plásticos, lubricantes, grasas u otros contaminantes.

No se han detectado plantas en la Región de Murcia que lleven a cabo este tipo de producción, ni primaria ni de fusión de chatarra de aluminio.

Producción de bronce (2.8 UNEP)

Puesto que el bronce es el resultado de la mezcla 2:1 de zinc y cobre, éste puede producirse mediante refundición de chatarra de bronce o fusión estequiométrica de Zn y Cu y en diferentes tipos de hornos o crisoles. En este tipo de producción derivada de la utilización de chatarra, puede producirse algún tipo de liberaciones a la atmósfera, aunque actualmente no se dispone de datos.

En la Región de Murcia, no ha sido identificada ninguna industria correspondiente a este sector.

Producción de magnesio (2.9 UNEP)

Está basada en la electrólisis del $MgCl_2$ o en la reducción química de compuestos de magnesio oxidado, aunque es el primero el más utilizado. Este proceso puede liberar cantidades considerables de estos contaminantes, principalmente en el horno que convierte el óxido de magnesio en cloruro mediante calentamiento a 700-800° C. Una vez más, estos contaminantes podrán destruirse en otro proceso posterior, o ser liberados al agua, a la atmósfera o como residuos.

En Murcia, no existe producción de este metal conocida en los trabajos de campo.

Producción de otros metales no ferrosos (2.10 UNEP)

Se englobarían dentro de esta categoría, la producción y el refinado de otros metales no ferrosos, como el caso de la fundición de estaño o el refinado del níquel primario.

No se han detectado procesos térmicos significativos para la producción de otros metales no ferrosos en la Región de Murcia.

Desguazadoras (2.11 UNEP)

Son potentes máquinas utilizadas para fragmentar chatarra, generalmente electrodomésticos al final de su vida útil y, principalmente, vehículos fuera de uso. Estos martillos de elevada potencia, generan dos corrientes, una de material ferroso, y otra de borra, que contiene fragmentos de material no ferroso junto con otros materiales de entrada (vidrio, plásticos...). Los datos referidos a este sector son escasos, pero se sabe que la generación de PCDD/Fs es liberada a la atmósfera, originada por la contaminación de los materiales de entrada, y favorecida por las altas temperaturas del sistema.

En la Región de Murcia, aunque al día de hoy ya se han autorizado 20 CARDS para el tratamiento de los vehículos fuera de uso, no existe el tipo de tratamiento arriba mencionado, ya que los restos metálicos procedentes de los talleres y desguaces de vehículos son trasladados a otra comunidad autónoma para su posterior tratamiento y recuperación, según la información obtenida, sin perjuicio de que una investigación de mayor detalle pueda confirmar o matizar esta información.

Centrales de energía de biomasa (3.2 UNEP)

Se considera en esta categoría, la combustión de biomasa sin tratar (residuos agrícolas, restos de madera, ramas, aserrín, cáscaras o huesos de frutos...) y sin adición de otro tipo de combustible fósil, para obtener energía.

La formación de PCDD/Fs es debida a la presencia de desechos o lodos durante el proceso de combustión y básicamente a la utilización de biomasa tratada mezclada con la madera limpia. En ambos casos las liberaciones de PCDD/Fs se producen a la atmósfera principalmente, por lo que es preciso un sistema de retención de partículas. Cabe esperar, así mismo, la existencia de estos contaminantes en las cenizas residuales.

En Murcia, no se tiene conocimiento de la producción de energía a gran escala a partir de combustión de madera (ni tratada ni virgen), sin embargo, sí se detecta el aprovechamiento de otro tipo de biomasa sin tratar aparentemente: las cáscaras de las almendras y el hueso de melocotón en el área de la Huerta, así como el empleo a menor escala del orujillo de la oliva. Se prevé también el aprovechamiento del serrín.

Algunas de las empresas queman esta cáscara una vez extraída la resina presente en ellas, y que es aprovechada en la producción de furfural, empleado como aditivo en el sector de refinado de petróleo. También se han localizado pequeños hornos tradicionales en la zona de Valentín, que emplean como combustible para su proceso de fabricación de ladrillos y losas, los desperdicios de aserraderos, leña natural procedente de limpieza de montes o de cortafuegos... o los orujillos de la aceituna (hueso de la aceituna una vez extraído el aceite de oliva y el de orujo). Puesto que la producción es a pequeña escala, al ser artesanal, no se dispone de ningún tipo de sistema de

retención de partículas, con lo cual, las liberaciones a la atmósfera, aunque a pequeña escala en cada fábrica, podrían ser considerables.

Puesto que en el presente inventario, no se ha considerado de principal importancia la liberación de dioxinas y furanos en esta categoría, y puesto que como se ha indicado se trata de un sector en expansión, debería tenerse en cuenta la combustión de biomasa en futuros trabajos en la materia; y en mayor grado si se utiliza madera tratada (1.6 UNEP).

Combustión de gas de vertedero ("terraplén") / biogás (3.3 UNEP)

Este combustible compuesto por dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, amoníaco y vapor de agua, se produce en la digestión anaeróbica de materia orgánica.

El proceso de combustión está prácticamente libre de residuos que puedan contener PCDD/Fs, únicamente puede liberarse pequeñas cantidades a la atmósfera. Debido a este mínimo nivel de emisión, y a los pocos datos disponibles en la bibliografía, no han sido considerados de interés prioritario para la elaboración de este informe, aunque se tiene el conocimiento del aprovechamiento de biogás en el vertedero municipal de la capital de provincia; esta planta utiliza 225 KWh para autoconsumo y 700 KWh se envían a la red eléctrica.

Calefacción doméstica y cocina utilizando biomasa (3.4 y 3.5 UNEP)

La calefacción doméstica de las viviendas familiares puede utilizar madera virgen o contaminada (con pintura, barniz, plaguicidas, etc) como combustible. Es en este caso, cuando las liberaciones a la atmósfera podrían ser apreciables. Así mismo, el tipo de estufa utilizada producirá una mayor o menor capacidad de emisión de PCDD/Fs según la tecnología. Las dioxinas y furanos, como ya se sabe, se originan debido a la combustión incompleta de la materia (típica de este tipo de dispositivos), y se ve fomentada por la presencia de algún tipo de contaminante clorado.

En la Región de Murcia, no ha sido evaluada este tipo de aprovechamiento de biomasa. Sí se tiene conocimiento de su existencia en la zona de montaña (que utilizan la cáscara de la almendra como fuente de combustión), donde las temperaturas en los meses de invierno pueden alcanzar los 2º C de mínima absoluta. Sin embargo, en la mayor parte de la Región, las temperaturas son suaves, y por ello no se ha considerado este sector como prioritario para esta primera evaluación de emisiones de PCDD/Fs. Sí habrá que tenerlo en consideración para futuros inventarios, aunque en un primer momento no se considera significativo a nivel autonómico.

La calefacción que emplea como combustible el carbón, aceite ligero o gas natural, utiliza hornos con un mayor control permitiendo un rendimiento elevado. Las emisiones a la atmósfera son bastante más elevadas en las calderas que utilizan carbón como combustible, que en las que utilizan gas natural o petróleo.

Producción de cal (calizas y yesos) (4.2 UNEP)

La producción de cal es una fuente potencial de contaminación del aire. La problemática se centra en la contaminación atmosférica durante las etapas de calcinación y molienda. La formación de PCDD/Fs, puede estar originada por la presencia de materia prima o combustible que contenga cloro, además de la combustión defectuosa en el horno, lo que indica la gran relevancia del control exhaustivo del proceso. Por ello, el vector de liberación de mayor importancia es la atmósfera; y se detectan también en los residuos provenientes del sistema de depuración de gases.

En la Región se han identificado tres productores de yeso y caliza. No obstante, no ha sido posible efectuar una evaluación de emisiones.

Producción de ladrillos (4.3 UNEP)

Los ladrillos se fabrican a partir de la arcilla a la que se añade otro tipo de materiales para dotarlo de la porosidad necesaria. Básicamente el proceso consiste en la sucesión de las etapas de: desmenuzado, molienda, ensilado, humectación y amasado, extrusión, cortado, secado y cocción.

En el caso de producción industrial, utilizan como combustible petróleo o gas, y disponen en algunos casos, de un sistema de depuración de gases (no en el caso de Murcia). Sin embargo, todavía existe una producción artesanal en hornos más elementales utilizando como combustible costeros de chopos, desperdicios de aserraderos, troncos, restos de limpieza de montes, orujillos, etc y sin disponer de ningún dispositivo de control de emisiones.

Aunque en un principio las emisiones de PCDD/Fs no son elevadas, éstas pueden verse incrementadas por la combustión de desechos, combustibles de mala calidad, utilización de madera tratada con diversos contaminantes, o debido a controles defectuosos, además de que determinadas arcillas pueden ser fuente de liberación de dioxinas por su origen como materiales de contacto.

Por ello, y puesto que la cantidad de información es escasa, sería conveniente la realización de un estudio más detallado en cuanto a las emisiones a la atmósfera.

Producción de vidrio (4.4 UNEP)

La fabricación de vidrio utiliza como materias primas la arena, piedra caliza, dolomita y sosa. Pueden ser agregados además, otros aditivos para dotarles de ciertas propiedades características, como color, transparencia y pureza; y entre estos productos, pueden ir incluidos compuestos clorados y fluorados, que favorecerán la producción de PCDD/Fs.

En los hornos modernos, se encuentra acoplado un sistema de depuración, bien sea filtro de tela, precipitadores electrostáticos o como mínimo un ciclón. Sin embargo una deficiente limpieza del material de entrada o un control bajo de los combustibles empleados, puede dar origen a emisiones más elevadas.

En la Región de Murcia, no se han identificado plantas de producción de vidrio, únicamente empresas de distribución y pequeñas industrias de transformación y decoración de vidrio artístico, a las cuales ya llega el cristal en láminas. Por ello no han sido tomadas muestras en este sector, ni se ha considerado especialmente significativo, debiendo ser objeto de un posterior análisis en sucesivos inventarios.

Producción de cerámica blanca (4.5 UNEP)

El Manual de identificación y cuantificación de dioxinas y furanos de Naciones Unidas considera probable la liberación a la atmósfera de estos contaminantes, pues se trata de un proceso térmico y, por tanto, con los mismos riesgos de emisión que en casos anteriores.

La industria de baldosas, azulejos y pavimentos de gres, se centra en Castellón. En la Región de Murcia no se detecta la presencia de esta actividad. Además, los estudios desarrollados en el 2000 por el ITGE consideran inviable en la Región, tras la prospección minera, el desarrollo de dicha industria, por lo que no se considera como prioritario.

Mezclado de asfalto (4.6 UNEP)

La producción de asfalto se lleva a cabo mediante el aglomerado con alquitrán de fragmentos de piedras, arenas y en algunos casos, otro tipo de material de relleno que en algunos casos pueden contener cenizas volantes procedentes de la incineración en otras industrias, como por ejemplo centrales de energía.

Las plantas de producción de asfalto suelen contar con algún sistema de depuración de gases que retiene las arenas finas o “sille” que se han escapado del proceso de mezclado (por ejemplo, filtros de tela, ciclones o depuradores húmedos). Sin embargo, las liberaciones a la atmósfera de dioxinas y furanos son relativamente bajas en la Región de Murcia al no utilizar ningún tipo de material de relleno, aunque pueden verse incrementadas por la utilización de material contaminado o el uso de incineradores en malas condiciones.

Transporte (5 UNEP)

La categoría principal de transporte engloba a su vez los motores de cuatro tiempos, dos tiempos, motores diesel y motores de aceite pesado. Al tratarse de un proceso de combustión, pueden producirse PCDD/Fs, como producto secundario, en mayor medida si se trata de gasolina con plomo, que contiene limpiadores clorados. Sin embargo, el consumo de combustible con plomo se ha visto reducido drásticamente debido a las normativas europeas, y estatales. En el caso de gasolina sin plomo, las emisiones de estos contaminantes a la atmósfera (único vector de liberación) son insignificantes.

En los motores de dos tiempos las cantidades de contaminantes liberados y, por tanto, de PCDD/Fs son mayores que en los de cuatro tiempos, más aún si se tiene en cuenta el escaso mantenimiento que se les dispensa. Los motores diesel generan cantidades menores de dioxinas y furanos, pero como contrapartida emiten partículas en forma de ceniza debidas a una combustión incompleta, que además contiene elevadas concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos, y que, por tanto, puede ocasionar liberaciones con residuos.

Todas estas categorías han sido insuficientemente estudiadas, porque además de tratarse de una fuente muy dispersa, la cantidad de contaminantes generados en la unidad de tiempo a considerar, dependerán de muchos factores, como el número de kilómetros recorridos, el tipo de vehículo, el mantenimiento del mismo,... Por ello, no se dispone de datos concretos medidos, aunque podría evaluarse en posteriores estudios.

Fábricas de pasta y papel (7.1 UNEP)

La pasta destinada a la fabricación de papel puede obtenerse con fibra virgen o tratando la pasta recuperada. Este proceso de fabricación conlleva tres etapas: fabricación de pasta, procesamiento de pasta mediante blanqueo y fabricación de papel o cartón. Las liberaciones de PCDD/Fs pueden producirse en prácticamente todos los vectores:

- Mediante emisiones a la atmósfera: cremación de lignito y licor negro, o combustión de madera para producir energía.
- Mediante emisiones al agua de procesamiento.

- Mediante emisiones con el lodo de la pasta y su posterior aplicación al suelo o a vertederos.
- Mediante su emisión como producto.

Las principales liberaciones a la atmósfera son originadas por la generación de energía, no por el proceso de producción. En estas fábricas se quema lignito del proceso de producción de pasta, y junto con ello, pueden añadirse recortes residuales de madera, cortezas,... aunque suelen disponer de un sistema de retención de gases.

La industria de la pasta y papel es una gran consumidora de agua, y las liberaciones producidas a este medio dependerán en gran medida del tipo de agente blanqueante utilizado (generalmente dióxido de cloro o agentes totalmente exentos de cloro) y del tipo de madera utilizada, puesto que ésta puede encontrarse tratada con pentaclorofenol, aumentando así la contaminación.

Los productos generados pueden estar contaminados con PCDD/Fs, dependiendo también, de la tecnología que se emplee para el blanqueado, siendo esta concentración mayor cuando se emplea el cloro. Se establecen factores de emisión para el papel no blanqueado muy superiores que los del papel reciclado.

En la Región de Murcia, no existe ninguna planta de fabricación de pasta, que se haya identificado. Sí se encuentran otras de fabricación de papel reciclado, sin embargo, en ellas no se emplean previsiblemente blanqueantes clorados, con lo cual, no se considera como un sector prioritario.

Industria química (7.2 UNEP)

Los PCDD/Fs se pueden formar en procesos químicos en los que interviene el cloro. Éstos son principalmente los que siguen:

- Fabricación de fenoles clorados.
- Fabricación de productos aromáticos clorados y sus derivados.
- Fabricación de sustancias químicas alifáticas cloradas.
- Fabricación de catalizadores clorados y sustancias químicas inorgánicas.

La generación de PCDD/Fs en estos procesos se ve favorecida por las altas temperaturas ($>150^{\circ}\text{C}$), las condiciones alcalinas y la presencia de radiación ultravioleta u otros radicales iniciadores. Sin embargo, las liberaciones a la atmósfera se producen en muy pequeñas cantidades, básicamente en la incineración de los residuos procedentes de los procesos de producción química.

Las liberaciones al agua dependerán de los procesos llevados a cabo, aunque las dioxinas estarán asociadas a materiales sólidos o a fases oleosas de los efluentes. Liberaciones como residuos: irán concentrados en los lodos del tratamiento de efluentes, o en los sistemas de depuración.

Los productos que contienen PCDD/Fs o procesos cuya fabricación se ha asociado a la formación de estos son:

- *Pentaclorofenol (PCP) y pentaclorofenolato sódico: plaguicidas usados como conservadores de la madera, cueros, textiles,...*

- *Bifenilos policlorados (PCBs): utilizados en aparatos eléctricos (transformadores, condensadores).*
- *Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), 2,4,5-triclorofenol y otros derivados del clorofenol: usado como herbicida.*
- *Cloranilo: precursor en producción de tintes y otras sustancias químicas.*
- *Éter de 2,4,6-triclorofenil-4'-nitrofenilo (CNP): alternativa al PCP.*
- *Clorobenzenos.*
- *Producción de cloro.*

No se han encontrado empresas representativas en estos sectores de producción, sin embargo ello no indica que pueda existir a nivel de laboratorio o en alguna fábrica aislada, alguno de estos procesos u otro asociado, pues sí se han detectado empresas consumidoras de compuestos organohalogenados. También se ha investigado el consumo de TCE (tetracloroetano) y tricloroetileno en los laboratorios geológicos de ensayos de material.

Puesto que este sector es muy amplio y atomizado, aunque poco desarrollado en la Región de Murcia, se recomienda una revisión exhaustiva en futuros inventarios de liberaciones de dioxinas y furanos en estas plantas.

Industria del petróleo (7.3 UNEP)

Únicamente se ha notificado hasta el momento una fuente potencial de PCDD/Fs en este sector de refino de petróleo, el correspondiente a la regeneración del catalizador utilizado para el fraccionamiento térmico de grandes partículas para generar otras más ligeras y pequeñas. Los PCDD/Fs pueden liberarse a la atmósfera o ser capturados por el sistema de depuración y transferirse a otros vectores.

La Región de Murcia cuenta con una importante planta de refino de petróleo, en el Valle de Escombreras, aunque, tras un primer estudio, puesto que no disponen de unidades de craqueo catalítico en sus instalaciones, no se tienen indicios de la existencia de estos compuestos en las emisiones o en otro vector de posible liberación.

Plantas textiles (7.4 UNEP)

Se considera en este apartado la industria que produce y/o procesa fibras, hilos o telas para su procesamiento en artículos acabados. Es decir, gestionan el proceso de convertir las fibras brutas en productos textiles acabados.

La posible generación de PCDD/Fs en esta industria puede ser debida a varios factores:

- *Utilización de pentaclorofenol contaminado con PCDD/Fs en la materia prima.*
- *Utilización de colorantes con base de cloranilo.*
- *Utilización de sustancias químicas cloradas contaminadas con PCDD/Fs en el proceso de acabado.*
- *Liberación de elevadas cantidades de agua efluente, básicamente en la preparación y teñido de la materia.*

La actividad textil de Murcia, no comprende este tipo de transformación, sí existe industria de confección, pero a partir de las telas totalmente terminadas y tintadas, por lo que no cabe considerarlo como prioritario.

Desecado de biomasa (8.1 UNEP)

Se produce el desecado de los recortes de madera o forrajes a aire libre, utilizando combustibles teóricamente limpios. Sin embargo, la contaminación por PCDD/Fs se puede originar por el uso de combustible de mala calidad, tratado o utilización de desechos. En ese caso, la contaminación podría transferirse a los piensos de los animales, y posteriormente, entrar a la cadena alimenticia hasta llegar al hombre.

Sin embargo, en la Región de Murcia, no se tiene conocimiento de este tipo de prácticas habituales.

Crematorios (8.2 UNEP)

La cremación de cadáveres es considerada posible generadora de PCDD/Fs, puesto que conlleva la combustión (a veces no muy controlada) de materia orgánica, con la presencia de compuestos clorados, como sería el caso de la madera tratada del ataúd. Además, muchos de estos establecimientos no cuentan con ningún sistema depurador de gases de salida, y al situarse dentro o muy próximo a la zona urbana, los efectos sobre la población pueden ser inmediatos.

Los resultados existentes en este sector son escasos debido a la dificultad para la toma de muestra de este proceso. En el presente estudio no ha sido posible su análisis en los gases de salida, puesto que las chimeneas no están adaptadas a este tipo de controles; tampoco se han podido tomar muestras de las cenizas generadas de la combustión, debido a problemas éticos. Por ello, se recomienda considerar este sector en futuros inventarios.

Ahumaderos (8.3 UNEP)

Son empleados para la conservación de carnes y pescados. Generalmente, este tipo de instalaciones son pequeñas, el control del proceso de combustión es mínimo y el combustible empleado suele ser madera, posiblemente tratada con lo cual se puede producir PCDD/Fs y liberarse a la atmósfera.

Sin embargo, en la Región de Murcia este proceso se lleva a cabo mediante secado y utilizando ventiladores de aire natural. Por este motivo no se ha considerado como prioritario.

Limpieza en seco (8.4 UNEP)

Las instalaciones de limpieza en seco han sido identificadas como potencialmente generadoras de PCDD/Fs, debido al uso de PCP como biocida en la ropa, en el algodón en origen o debido a los tintes empleados. Durante el proceso de limpieza en seco, esta contaminación se extrae de la prenda y se transfiere al disolvente (normalmente Percloroetileno). El solvente se destila una vez finalizado el proceso, para su posterior reutilización, de modo que las dioxinas se concentran en los residuos de destilación que posteriormente son desechados.

En la Región de Murcia existen un total de más de 100 tintorerías, las cuales utilizan este tipo de limpieza. El percloroetileno (PCE) una vez agotado se envía a un gestor

autorizado.

Dada la atomización del sector, cabría profundizar en los contactos con la Asociación Regional de Tintorerías y Lavanderías de Murcia, con objeto de obtener datos analíticos de este residuo.

Consumo de tabaco (8.5 UNEP)

La combustión del humo de los cigarrillos y cigarros puros libera a la atmósfera cantidades apreciables de dioxinas y furanos. Ello es debido a la composición de los cigarrillos, que contienen contaminantes clorados. Se han detectado emisiones de hasta 0,1 pg i-TEQ/cigarrillo. Las emisiones de cigarros puros son mayores, puesto que contienen un 2-20% más de tabaco.

Los datos de consumo de tabaco en la Región de Murcia son bastante inciertos, y se considera una prevalencia de un 40% en la población. Sin embargo, es difícil estimar la cantidad de cigarrillos y puros consumidos en la Región de Murcia a lo largo de un año.

La tendencia esperable, es a la baja como consecuencia de las campañas de consumo de tabaco actualmente en vigor, así como las prohibiciones de fumar en lugares públicos. Se precisa de un análisis en detalle en futuros inventarios.

Compostaje (9.3 UNEP)

Una vez separada la materia orgánica del resto de materiales de los residuos municipales, ésta se deposita temporalmente en la zona de compostaje en donde se produce la fermentación de la materia orgánica dando como resultado el compost, abono natural apto para su aplicación a cultivos. Este compost es sometido posteriormente a un proceso de refinado en la planta de refino para eliminar las impurezas y pequeños restos plásticos y cerámicos presentes en el abono.

La contaminación por PCDD/Fs puede resultar elevada cuando se composte la fracción orgánica total o cuando ingresen en el proceso materiales con elevadas concentraciones de estos contaminantes. Según datos de la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente, en el año 2000 la cantidad de compost producida fue de 58.451 toneladas en las seis plantas de compostaje, y fueron tratados 370.220 toneladas de R.S.U.

Vertidos al agua abierta (9.4 UNEP)

Son los vertidos directos a ríos, lagos u océanos, procedentes de viviendas, oficinas y pequeños comercios, además de las escorrentías de calles, terrenos acotados... Las concentraciones de dioxinas y furanos en estos efluentes domésticos variarán según su procedencia.

Puesto que la mayor parte de municipios dispone de estación depuradora de aguas, y debido a las supuestas bajas concentraciones de PCDD/Fs, no se han tomado ningún tipo de muestra para su análisis, por no considerarla prioritaria, pero deberá tenerse en cuenta en sucesivos estudios.

Evacuación de aceites de desecho (proceso no térmico) (9.5 UNEP)

No existe una definición concisa de lo que se entiende por aceites de desecho, si bien se trata de un aspecto regulado por la Orden de 28 de febrero de 1.989, así como específicamente mencionado por la Ley 10/98.

Resulta muy difícil obtener datos de esta actividad. Muchos de los aceites se gestionan ilegalmente, otros se utilizarán como combustible, otros irán a instalaciones de mezclado de asfalto o producción de cemento. Las emisiones a la atmósfera han resultado muy bajas.

No se considera como muy significativa la evacuación no controlada de aceites usados por existir infraestructuras y gestores autorizados para la gestión de aceites usados.

Lugares donde hay caolina o arcilla plástica (punto caliente UNEP)

Se trata de minas de arcilla caolinítica o plástica que concentran o captan dioxinas (ausencia casi total de furanos) mediante un proceso natural, todavía poco conocido.

Con arreglo al Proyecto de Investigación de Arcillas de la Región de Murcia realizado por el ITGE en 2000 se constató que 11 zonas eran favorables para su explotación. Con objeto de permitir una evaluación de detalle en una segunda fase del inventario, las zonas prioritarias a valorar identificadas como zonas de explotación y por tanto, potenciales reservorios de dioxinas que cabría considerar son⁹:

- Z 1: Los Rincones - Yecla
- Z 2: La Rajica - Jumilla
- Z 5: Otos - Moratalla
- Z 6: La Rogativa - Moratalla
- Z 7: La Cantina - Mula - Pliego
- Z 8: Los Aljezos - Mula

A continuación, se muestra una tabla resumen con las categorías de las actividades que pueden liberar dioxinas y furanos, con el correspondiente código asignado en el programa de Naciones Unidas, y los principales vectores de liberación de estos contaminantes.

⁹ Plano 1, tomo 2, Anejo 1 "Unidades geológicas exploradas y zonas seleccionadas. Dic. 1999. Escala 1:200.000

Tabla III.3.1. Tabla resumen.

Código UNEP	Actividad	aire	agua	suelo	producto	residuo
1.1	incineración desechos sólidos municipales	•				x
1.2	incineración desechos peligrosos	•				x
1.3	incineración desechos médicos	•				x
1.4	incineración desechos de desguace	•				x
1.5	incineración lodos alcantarilla	•				x
1.6	incineración desechos madera y biomasa	•				x
1.7	combustión cadáveres animales	•				x
2.1	sinterización del mineral hierro	x				•
2.2	producción de coque	x	•			x
2.3	producción de hierro y acero	x				x
2.4	producción de cobre	x				x
2.5	producción de aluminio	x				x
2.6	producción de plomo	x				x
2.7	producción de zinc	x				x
2.8	producción de bronce	x				x
2.9	producción de magnesio		x			x
2.10	producción de otros metales no ferrosos	x	x			x
2.11	desguazadoras	x				x
2.12	recuperación térmica de cables	x		x		x
3.1	central de energía de combustible fósil	•				•
3.2	central de energía de biomasa	•				•
3.3	combustible terraplén / biogás	•				•
3.4-5	calefacción doméstica y cocina	•				•
4.1	producción de cemento	x				•
4.2	producción de cal	x				•
4.3	producción de ladrillos	x				•
4.4	producción de vidrio	x				•
4.5	cerámica	x				•
4.6	mezclado de asfalto	x			x	•
5	transporte	•				•
6.1	quema de biomasa (rastros a cielo abierto, praderas, agrícolas,...)	•				•
6.2	quema de desechos (combustión deliberada o en vertedero) e incendios forestales	•				•
7.1	fabricación papel	x				•
7.2	industria química	x				•
7.3	industria petróleo	x				
7.4	plantas textiles		x		x	
7.5	industria cuero		x		x	
8.1	desecho biomasa	x				
8.2	crematorios	x				•
8.3	ahumaderos	x				•

Código UNEP	Actividad	aire	agua	suelo	producto	residuo
8.4	limpieza en seco		x	x		
8.5	consumo tabaco	x				
9.1	evacuación a vertedero		x	x		
9.2	evacuación aguas alcantarilla y tratamiento		x	x		
9.3	compostado		x			
9.4	vertidos directos al agua		x	x		
9.5	evacuación de aceites usados	●				●

●: principal vía de liberación.

X: otras vías adicionales a tener en cuenta

III.3.2. Sectores relevantes en Murcia. Medidas a tomar.

A continuación, se enumeran los sectores seleccionados como más relevantes en la Región de Murcia.

Producción de plomo (2.6 UNEP)

La producción de plomo primario puede realizarse a través de dos vías: sinterización/fusión o fusión directa. Sin embargo, resulta más relevante la producción de plomo a partir, sobre todo, de baterías de vehículos u otro tipo de chatarras, debido a que éstas pueden contener gran cantidad de materia orgánica y compuestos halogenados que favorecerían en gran medida la producción de dioxinas. Estos contaminantes son liberados principalmente a la atmósfera aunque quedan retenidos, en mayor o menor medida, por el sistema de retención de partículas. Las estimaciones del Inventario europeo de emisiones a tierra y agua, indican que las plantas de producción de plomo secundarias representan un 3% del total de las liberaciones a la tierra a través de los residuos depositados en vertedero, controlado o no.

En la Región de Murcia, existe una industria que realiza este tipo de producción secundaria de plomo a partir de las baterías de vehículos fuera de uso. Las posibles vías de liberación de dioxinas serían a través de emisiones a la atmósfera.

El Inventario Europeo establece un rango de concentraciones en las cenizas del filtro entre 2,600 ng i-TEQ/kg y 12,000 ng i-TEQ/kg. Estima las emisiones totales en Europa al suelo de dioxinas (315-2150 g i-TEQ) y las correspondientes a España (15-99 g i-TEQ). Puesto que las estimaciones de liberación de PCDD/Fs a partir de plantas de plomo secundario (mejores estimaciones: 1200 g i-TEQ) representan un 3% del total estimado de descarga a la tierra, éste se considera un sector prioritario.

Algunas de las mejores técnicas disponibles en el sector de la producción de plomo secundario para reducir la contaminación son las que siguen:

- Reducción de emisiones a la atmósfera:
 - *utilización de hornos rotativos largos y cortos completados con sistemas de depuración de gases tipo filtro de mangas, de absoluta fiabilidad y eficacia.*
 - *proceso ISAMELT.*
- Reducción de emisiones de SO₂:
 - *horno eléctrico (complementado con sistemas de depuración de gases tipo filtro de mangas).*
- Reducción de efluentes líquidos:

- *procedimientos electrolíticos para el tratamiento de los efluentes.*

- Residuos y contaminación de suelos:
 - *técnicas y procesos que permitan la disminución de la generación de residuos y fomentar el reciclado en la propia planta.*
 - *impermeabilización adecuada del suelo y buena canalización.*

Producción de Zinc (2.7 UNEP)

➤ Fabricación de Zinc:

Puede producirse zinc bruto en combinación con un alto horno de mineral de plomo o puede ser recuperado a partir de la escoria de este proceso. También puede recuperarse a partir de chatarras, polvos de producción de aleaciones de cobre, chatarras de procesos de galvanizado... en un horno Waelz, donde la escoria es mezclada con otros intermediarios de zinc.

La utilización de chatarra contaminada, la inclusión de algún tipo de aditivo (cloruro) durante la fusión del zinc, y las temperaturas relativamente bajas de trabajo, favorecen la formación de dioxinas y furanos en el proceso. Estas liberaciones son producidas básicamente a la atmósfera, y frenadas por los filtros de mangas u otro tipo de sistema de retención de partículas.

La Región de Murcia, dispone de representante en esta categoría. Los vectores ambientales más importantes a considerar en este tipo de actividad es la atmósfera.

A continuación se citan las técnicas seleccionadas como las Mejores Técnicas Disponibles para minimizar estas emisiones en cada etapa del proceso.

- Tostación:
 - *hornos de lecho fluido con sistema de fabricación de sulfúrico.*
 - *procesos ZINDEX o ZINDEX MODIFICADO (procesos hidrometa-lúrgicos alternativos).*
- Efluentes líquidos: actuaciones que conlleven
 - *utilización del menor volumen posible de efluente a tratar.*
 - *tratamiento por separado de las aguas de refrigeración y de las aguas residuales. Recirculación, consumo sólo para reponer pérdidas.*
 - *previsión de fugas mediante sistemas de contención, correcto mantenimiento, control de vertidos.*
 - *procedimientos electrolíticos (neutralización) para el tratamiento de los efluentes. Permiten una alta recuperación de los metales.*
- Residuos:
 - *Incentivar procesos que permitan la disminución de la generación de residuos y procurar el reciclado en la propia planta.*

➤ Utilización de zinc para galvanotecnia:

La galvanización es uno de los métodos utilizados para mejorar la resistencia del acero y de las aleaciones de hierro a la corrosión, mediante un pequeño recubrimiento sobre

la superficie, sumergiendo la pieza en un baño de zinc fundido. El zinc reacciona con el hierro o el acero para formar una serie de capas de aleación sobre la superficie a tratar.

Para obtener una correcta galvanización es imprescindible que la superficie esté totalmente limpia, por ello las piezas deben ser sometidas a una serie de pretratamientos: desengrasado, decapado, mordentado, secado de piezas y galvanización propiamente dicha. En ésta el zinc fundido reacciona químicamente con la superficie de acero de la pieza produciendo capas de Zn-Fe. La temperatura de la cuba se mantiene a 450° C, y el tiempo de reacción es de 1-2 minutos.

Existe también un representante de este sector en la Región. El principal problema medioambiental de esta actividad se produce en el mordentado y, principalmente, en el proceso de galvanización al generarse gases (ClH, NH₃), humos (NH₄Cl, ZnCl₂) y polvo. Como ya se mencionó anteriormente, la presencia de cloro en procesos térmicos constituye un riesgo elevado de generación de PCDD/Fs.

Según el Inventario Europeo, las contribuciones de este sector al total emitido representan un 0,8%, y se considera prioritario su estudio y análisis.

Algunas de las medidas preventivas que pueden disminuir la emisión de dioxinas, furanos y otros contaminantes, son, para las etapas mencionadas:

- Etapa de mordentado:
 - *Regeneración en continuo para intentar solucionar el problema de los baños agotados en un 100%.*
- Etapa de galvanización:
 - *Cerramiento, captación y filtrado para solucionar la emisión de humos y gases. Supone una reducción del 99% del polvo.*

Centrales de combustibles fósiles (3.1 UNEP)

Este tipo de industria, puede emplear diferentes tipos de combustible: carbón, aceite pesado, aceite ligero o gas natural, y genera la mayor parte de la electricidad consumida en la sociedad actual.

Los vectores de liberación se centran únicamente en la atmósfera y los residuos (cenizas volantes) retenidas en los sistemas de filtración.

La generación de PCDD/Fs es debida principalmente al proceso de combustión de líquidos o lodos, en el caso de utilizar desechos líquidos o lodos en la combustión juntamente con el combustible fósil. En el caso de utilización de aceite ligero o gas natural como combustible, el riesgo de generación de este tipo de contaminantes disminuye, debido al elevado valor calórico de los mismos y a la escasa producción de cenizas. El control de las emisiones de dioxinas en este tipo de instalaciones se hace necesario debido al elevado caudal emitido en sus procesos siendo muy superior al de otros sectores relevantes existentes en la Región.

En la Región de Murcia, hay una única central térmica no pudiendo considerarse como gran instalación de combustión que emplee carbón.

En cuanto a las descargas de dioxinas y furanos como residuos recogidos en filtros, no existen todavía abundantes resultados de este tipo de residuos en los inventarios europeos, pero en el Reino Unido se determinó un factor de emisión de 14 g i-TEQ/TJ.

Las estimaciones indican que las emisiones originadas por este sector representan un 0,3% del total estimado para liberaciones al suelo.

La tecnología presente en estas instalaciones para controlar la emisión de dioxinas y furanos proviene de la empleada para frenar las emisiones de SO₂, NO_x y partículas, a la vez que PCDD/Fs en muchos casos. Éstas son, entre otras, para las centrales térmicas de combustibles fósiles sólidos:

- Para la reducción de partículas:
 - *filtros electrostáticos.*
 - *filtros de mangas.*
- Para la reducción de SO₂:
 - *lavador húmedo.*
 - *lavador semiseco.*
 - *inyección de adsorbente seco.*
- Para la reducción de NO_x:
 - *combustión con bajo exceso de aire.*
 - *recirculación del gas de combustión.*
 - *quemadores de bajo NO_x.*
 - *recombustión.*
 - *reducción catalítica selectiva (SCR).*

Producción de cemento (4.1 UNEP)

La fabricación del cemento se produce mediante la calcinación del carbonato cálcico (CaCO₃) a elevadas temperaturas (900° C) que da lugar a la formación de óxido de calcio (CaO, cal) y dióxido de carbono (CO₂) mediante un proceso de descomposición. Posteriormente, la cal reacciona con sílice, alúmina y óxido ferroso, para formar el "clinker" o escoria, compuesta por silicatos, aluminatos y ferritas de calcio. A continuación, esta escoria se tritura junto con el yeso y otros aditivos químicos y se origina el cemento.

Se emplea en el horno cualquier tipo de combustible: carbón, petróleo, gas o coque de petróleo. Además, en muchos casos, se introducen desechos peligrosos (aceites, desechos industriales, neumáticos...). Sin embargo, se han detectado niveles de dioxinas y furanos en los gases liberados de esos hornos, debido a la presencia de materia orgánica y otros tipos de compuestos halogenados.

La vía de evacuación principal de dioxinas y furanos es la atmósfera. Las concentraciones dependen de la cantidad de gases generados por unidad de producción. La formación de dioxinas se puede justificar por la naturaleza de las materias primas o combustible, y por una combustión defectuosa. Por este motivo, resulta imprescindible controlar el funcionamiento del horno, el sistema de filtración y la materia que entra al mismo.

En la Región de Murcia existe una multinacional fabricante de cemento.

La estimación de las emisiones a los suelos por esta vía supone un 0,2% del total; en España la estimación es de 25 g i-TEQ de máximo, y el principal residuo con importantes emisiones de dioxinas es el polvo del horno de cemento. A continuación enumeraremos las principales mejores tecnologías disponibles (MTDs) existentes en la industria de producción del cemento, para poder reducir la emisión de éstos y otros contaminantes:

- Para el control de óxidos de nitrógeno:
 - *quemador de bajo NOx: ignición rápida en una atmósfera en defecto de oxígeno.*
 - *combustión por etapas: escalonar la combustión en varias fases, introduciendo el combustible por varios puntos.*
 - *reducción no catalítica selectiva (SNCR): inyección de compuestos NH₂-x en el gas de salida para reducir el NOx a N₂.*
- Para el control de óxidos de azufre:
 - *adición de absorbente en hornos de vía seca como cal apagada, que consiguen una reducción del 60-80% de las emisiones.*
- Para el control de emisiones de fuentes difusas (medidas generales):
 - *disposición simple y lineal de la planta.*
 - *mantenimiento completo de la instalación.*
 - *pulverizado de agua y supresores químicos de polvo.*
 - *aspiración fija y móvil.*
 - *ventilación y recogida de filtros de mangas.*
 - *almacenamiento cerrado con sistema de manipulación automática.*
 - *pavimentación, limpieza y regado de viales.*

III.4. CONVENIO DE ESTOCOLMO. LUCHA CONTRA LOS COPs

El presente estudio de dioxinas y furanos en la Región de Murcia, fomentado por la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente, ha sido elaborado como respuesta al espíritu del Convenio de Estocolmo que el 22 de mayo de 2001 firmaron los gobiernos de 151 países, entre ellos España. Este tratado está destinado a restringir y eliminar la producción, utilización y almacenamiento de los doce contaminantes orgánicos persistentes particularmente tóxicos, entre ellos las dioxinas y los furanos. Estos doce contaminantes son: aldrín, bifenilos policlorados, clordano, DDT, Dieldrin, Dioxinas, Endrin, Furanos, Heptacloro, Hexaclorobenceno, Mirex y Toxafeno.

Estos productos han mejorado la producción agrícola y han permitido obtener una lista interminable de productos útiles, pero una vez liberados, pueden causar reacciones tóxicas, persistentes en el medio ambiente durante años, viajando miles de kilómetros desde su lugar de origen y causando consecuencias ecológicas graves.

Las cinco metas que se pretenden conseguir con la ratificación del Convenio son las siguientes:

1. Eliminar los contaminantes orgánicos persistentes peligrosos comenzando con los 12 más nocivos.

Los COPs poseen cuatro propiedades comunes que los caracterizan:

- Altamente tóxicos.
- Persistentes, necesitan décadas para degradarse.
- Se evaporan y desplazan largas distancias por aire y agua.
- Se acumulan en el tejido adiposo: bioacumulación (aumento de la concentración del tóxico a través de las generaciones).

Estas propiedades los hacen altamente peligrosos, por ello el Convenio propone unos métodos de actuación claramente definidos:

- *Poner fin a la emisión y utilización de los doce COPs más peligrosos.*
- *Exigir a los Estados Miembros, un exhaustivo control de la producción y utilización de estos COPs, prohibiéndolos, restringiendo su comercio o tomando medidas para reducir sus emisiones.*
- *Exigirá la elaboración en un plazo de dos años, de planes nacionales para la aplicación del Convenio y designación de centros nacionales de coordinación para el intercambio de información sobre COPs y sus sustitutos. Es en este apartado donde el Gobierno de la Región de Murcia ha sido el pionero, impulsando el presente estudio que identifica los focos y zonas de acumulación de dioxinas y furanos dentro de la geografía de la Región. Así, podrá actuar en consecuencia priorizando las fuentes de descarga de estos contaminantes y estableciendo medidas para reducir los mismos.*

2. Apoyar la transición a otras soluciones más seguras.

Algunos de los contaminantes identificados en el Convenio ya han sido sustituidos en muchos países, sin embargo el problema reside en encontrar las existencias que todavía persisten y evitar que se utilicen. Para ello es necesario el cambio hacia alternativas más seguras, que pueden ser a su vez más costosas y complejas. Así ocurre, por ejemplo con los equipos que contienen PCBs, distribuidos por toda la geografía, y cuyo reemplazo no resultaría práctico, ni factible económicamente. Por ello, el Convenio propone:

- *Establecer un plazo hasta 2025 para eliminar los equipos que contengan PCBs, mientras éstos se mantengan en condiciones aptas, y no produzcan fugas. Concede tres años más para eliminar el PCBs recuperado.*
- *Permite la utilización de DDT de conformidad con las recomendaciones de la OMS, sólo cuando no se disponga de otras soluciones seguras y eficaces. Su uso será evaluado periódicamente.*
- *Exige la elaboración de planes de acción por parte de los gobiernos para promover la utilización de mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales, como se ha pretendido en el presente estudio.*

3. Proponer nuevos contaminantes orgánicos persistentes para que se tomen medidas.

Puesto que estos 12 COPs no son los únicos peligrosos, el Convenio pretende reconocer otras sustancias sospechosas que podrían suponer amenazas similares. Para ello:

- *Establece un Comité de Examen de contaminantes orgánicos persistentes que considerará periódicamente nuevos compuestos para incluir entre los COPs.*
- *Exhorta a las naciones ricas para que presten su ayuda a los países en vías de desarrollo y puedan encontrar soluciones aceptables para estos compuestos.*

4. Eliminar las antiguas existencias acumuladas y el equipo que contenga contaminantes orgánicos persistentes.

Debido a la gran persistencia de todos estos compuestos, se pueden detectar zonas o lugares en los cuales la contaminación ha ido acumulándose durante años. Por ello, el Convenio pretende:

- *Que los gobiernos identifiquen estas existencias acumuladas, así como productos y artículos que contienen COPs. Una vez identificadas, deberán manejarse de manera segura, eficiente y con un cuidado ambiental extremo.*
- *Exigir que los desechos con COPs se manejen, recojan, transporten y almacenen ecológicamente, destruyendo su contenido tóxico. Prohibirá asimismo, la recuperación, reciclado, regeneración*

reutilización directa o usos alternativos de estos compuestos, y prohibirá su transporte internacional.

- *Ruega a los países desarrollados para que presten ayuda financiera y asistan a los países en desarrollo para que puedan cumplir con estas propuestas.*

5. Trabajar juntos para un futuro libre de contaminantes orgánicos persistentes.

Puesto que el consenso de todas las naciones implicadas permitirá hacer frente más fácilmente a los sacrificios y esfuerzos que exige este acuerdo, ruega el entendimiento y colaboración entre Estados:

- *A través de planes nacionales de acción, intercambio de información, programas educativos, capacitación de especialistas en la materia, difusión de alternativas a estos COPs... para concienciar de los riesgos que suponen éstos.*
- *Invitando a los gobiernos a presentar informes periódicos de los esfuerzos realizados y los resultados obtenidos.*
- *Alentando a los gobiernos para emprender nuevas investigaciones sobre COPs, y vigilando los efectos en la salud humana de los ya definidos. Además animará a estos países para que presten asistencia técnica y financiera a los más pobres.*

Por todo esto, siguiendo las recomendaciones del Convenio, la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Región de Murcia ha hecho posible el estudio de identificación de los COPs en la Región de Murcia.

REFERENCIAS

- Norma europea UNE EN 1948 de muestreo y evaluación de emisiones de dioxinas y furanos
- Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe. Final Report. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany on behalf of European Commission DG Environment. September 1999. File reference EPSC/20591001/R003. Report number AEAT-4703. Report status FINAL REPORT ISSUE 2 – September 1999.
- Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe. Final Report. LUA. Published in 1997
- Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos. Revisión 2001. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA).
- Inventory of Dioxin and Furan Emissions to Air, Land and Water in Ireland for 2000 and 2010. (2000-DS-2-M1). Main Report. Environmental Protection Agency Ireland. 2002
- Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases (UNEP Chemicals, 2001)
- Ley 8/2002, de 18 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico de Galicia.
- 11 diciembre 1980 Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act: "CERCLA", más conocida como "Ley Superfund".
- Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos". Enero 2001.
- Plan Nacional de lodos de depuradoras de aguas residuales (2001-2006). Resolución del 14 de junio 2001, BOE 166, de 12/7/01.
- Proyecto de Investigación de Arcillas de la Región de Murcia realizado por el ITGE en 2000, Plano 1, tomo 2, Anejo 1 "Unidades geológicas exploradas y zonas seleccionadas. Dic. 1999. Escala 1:200.000