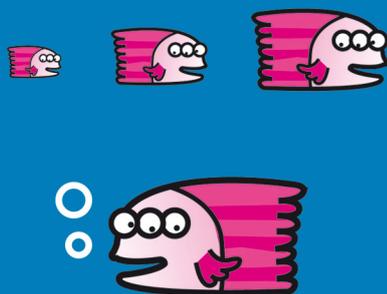




COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES EN LA REGIÓN DE MURCIA (II)

• Organobromados

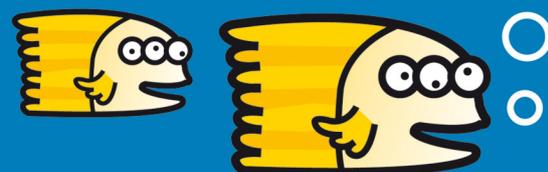


EDITA:



**CALIDAD
AMBIENTAL**

Región  de Murcia



DOCUMENTACIÓN Y REDACCIÓN:

Juan Ignacio Sánchez Gelabert
Jefe de Servicio de Calidad Ambiental

Elvira Núñez Navarro
Inspectora Ambiental

Ignacio Valor Herencia
Labaqua S.A.
Pedro Navalón Madrigal
Labaqua S.A.

EDITA:



**CALIDAD
AMBIENTAL**

DOCUMENTACIÓN Y REDACCIÓN:

Juan Ignacio Sánchez Gelabert
Jefe de Servicio de Calidad Ambiental

Elvira Núñez Navarro
Inspectora Ambiental

Pedro Navalón Madrigal
(Labaqua, S.L.)

Ignacio Valor Herencia
(Labaqua, S.L.)

Producción:
Contraste Publicaciones, S.L.

Dep. Legal:
MU-2.209-2008

I.S.B.N.:
978-84-691-6379-5



Índice

1. Recopilación de información	8
1.1. Información general de las sustancias	8
1.1.1. Introducción	8
1.1.2. Formula química y propiedades físico-químicas	9
1.1.2.1. Hexabromobifenilo (HBB)	9
1.1.2.1.1. Otros PBBs	10
1.1.2.2. Pentabromodifenil éter (PentaBDE)	11
1.1.2.3. Octabromodifenil éter (OctaBDE)	13
1.1.2.4. Decabromodifenil éter (DecaBDE)	14
1.1.3. Producción y usos	15
1.1.3.1. Hexabromobifenilo (HBB)	16
1.1.3.2. Otros PBBs	17
1.1.3.3. Pentabromodifenil éter (PentaBDE)	18
1.1.3.4. Octabromodifenil éter (OctaBDE)	19
1.1.3.5. Decabromodifenil éter (DecaBDE)	20
1.1.3.6. Conclusiones generales	21
1.2. Marco regulativo y de políticas	22
1.2.1. Convenio de Estocolmo	22
1.2.1.1. Hexabromobifenilo (HBB)	22
1.2.1.2. Otros PBBs	23
1.2.1.3. Pentabromodifenil éter (PentaBDE)	23
1.2.1.4. Octabromodifenil éter (OctaBDE)	23
1.2.1.5. Decabromodifenil éter (DecaBDE)	23
1.2.2. Reglamento (CE) 850/2004	23
1.2.3. Otros instrumentos jurídicos	24
1.2.3.1. Ámbito comunitario	24
1.2.3.1.1. Estrategias y políticas de la Unión Europea para los productos químicos de uso industrial	24
1.2.3.1.2. Directiva 96/61/CE del Consejo de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación ("Directiva IPPC")	25
1.2.3.1.3. Medidas para reducir o eliminar las liberaciones derivadas de la producción no intencional	26
1.2.3.1.4. Legislación comunitaria referida a la presencia de residuos COPs en las aguas	26
1.2.3.1.5. Disposiciones comunitarias referidas a la presencia de COPs en la atmósfera: incineración de residuos que generan contaminantes orgánicos persistentes	27
1.2.3.1.6. Transporte internacional de residuos que contengan o estén contaminados con sustancias COPs	27
1.2.3.1.7. Legislación relativa a los lodos de depuradora para uso agrícola	27
1.2.3.1.8. Tratamiento de los residuos contaminados	28
1.2.4. Ámbito nacional	28
1.2.5. Conclusiones generales	29



1.3. Cantidades consumidas de las sustancias	29
1.3.1. Introducción.....	29
1.3.1.1. 1ª vía. Consulta de otros inventarios	31
1.3.1.2. 2ª vía. Consulta de las partidas arancelarias	31
1.3.1.3. 3ª vía. Consulta a las empresas de los sectores que han podido utilizar esta sustancia	32
1.3.1.4. 4ª vía. Consulta a las empresas encargadas de comercializar los retardantes de llama en España.....	32
1.3.1.5. 5ª vía. Consulta del mercado de los plásticos.....	32
1.3.2. 1ª Vía. Consulta de otros inventarios	33
1.3.2.1. Organización Mundial de la Salud	33
1.3.2.2. Departamento Regional de Transporte y Medio Ambiente del Reino Unido (DETR, de sus siglas en inglés) ..	34
1.3.2.3. OSPAR Comission	35
1.3.2.4. US ASTDR	36
1.3.2.5. Agencia Europea de sustancias y preparados químicos (ECB en sus siglas en inglés)	36
1.3.2.6. Conclusiones generales obtenidas por la 1ª vía.....	37
1.3.3. 2ª Vía. Consulta de las partidas arancelarias	38
1.3.3.1. Pentabromodifenil éter.....	38
1.3.3.2. Octabromodifenil éter (OctaBDE) y Decabromodifenil éter (DecaBDE)	39
1.3.3.3. Conclusiones generales obtenidas por la 2ª vía.....	41
1.3.4. 3ª Vía. Consulta a las empresas de los sectores que han podido utilizar estas sustancias	42
1.3.4.1. Consulta a las empresas del sector del sector del poliuretano	42
1.3.4.2. Consulta a las empresas productoras de ABS.....	43
1.3.4.3. Consulta a la empresas de producción de poliestireno	43
1.3.4.4. Conclusiones generales obtenidas por la 3ª vía.....	44
1.3.5. 4ª Vía. Consulta a las empresas distribuidoras de retardantes de llama	44
1.3.6. 5ª Vía. Consulta de los datos del mercado del plástico	45
1.3.6.1. Estudio de mercado orientativo del sector del Poliuretano.....	45
1.3.6.2. Estudio de mercado orientativo del sector del ABS.....	47
1.3.6.3. Estudio del mercado orientativo del sector del Poliestireno (PS).....	52
1.3.6.4. Conclusiones generales obtenidas por la 5ª vía.....	56
1.4. Niveles en el Medio Ambiente.....	58
1.4.1. Niveles de Hexabromobifenilo y otros PBBs	58
1.4.1.1. Niveles generales	58
1.4.1.1.1. Niveles en ambientes abióticos	58
1.4.1.1.2. Niveles en Biota.....	59
1.4.1.1.3. Niveles en humanos	62
1.4.1.2. Niveles en España.....	64
1.4.1.2.1. Niveles en ambientes abióticos	64
1.4.1.2.2. Niveles en biota.....	64
1.4.1.2.3. Niveles en humanos	64
1.4.2. Niveles en el Medio Ambiente de PBDEs.....	65
1.4.2.1. Niveles generales	65
1.4.2.1.1. Niveles en ambientes abióticos.	65
1.4.2.1.1.1. Niveles en la atmósfera.	65
1.4.2.1.1.1.1. Niveles en aire de exterior	65
1.4.2.1.1.1.2. Niveles en aire de interiores	70



1.4.2.1.1.2. Niveles en lodos de depuradora	72
1.4.2.1.1.3. Niveles en sedimentos	73
1.4.2.1.1.4. Niveles en suelos	75
1.4.2.1.2. Niveles en biota	76
1.4.2.1.3. Niveles en humanos	80
1.4.2.2. Niveles en España	82
1.4.2.1.1. Niveles en ambientes abióticos	82
1.4.2.2.1.1. Niveles en aire	82
1.4.2.2.1.1.1. Niveles en aire de exterior	82
1.4.2.2.1.1.2. Niveles en aire de interiores	82
1.4.2.2.1.2. Niveles en lodos de depuradora	83
1.4.2.2.1.3. Niveles en suelos y sedimentos	86
1.4.2.2.2. Niveles en biota	89
1.4.2.2.3. Niveles en humanos	92
1.5. Destino ambiental	95
1.5.1. Hexabromobifenilo	95
1.5.1.1. Persistencia	95
1.5.1.2. Bioacumulación	97
1.5.1.3. Potencial de transporte a larga distancia	98
1.5.2. Pentabromodifenil éter	99
1.5.2.1. Persistencia	99
1.5.2.2. Bioacumulación	100
1.5.2.2.1. Estudios sobre bioacumulación y biomagnificación en redes alimentarias locales	100
1.5.2.2.2. Resultados de la vigilancia que indican bioacumulación	103
1.5.2.3. Transporte a gran distancia en el Medio Ambiente	103
1.5.2.3.1. Estudios ambientales sobre transporte y distribución	103
1.5.3. Octabromodifenil éter	104
1.5.3.1. Persistencia	104
1.5.3.2. Bioacumulación	105
1.5.3.3. Potencial de transporte a gran distancia	106
1.6. Evaluación del riesgo	107
1.6.1. Hexabromobifenilo	107
1.6.1.1. Toxicidad	107
1.6.1.2. Ecotoxicidad	111
1.6.2. Pentabromodifenil éter	112
1.6.2.1. Toxicidad	112
1.6.2.2. Ecotoxicidad	114
1.6.3. Octabromodifenil éter	114
1.6.3.1. Toxicidad	114
1.6.3.2. Ecotoxicidad	115

2. Inventario regional de las actividades que usan y/o generan Hexabromobifenilo, Pentabromodifenil éter y Octabromodifenil éter en la Región de Murcia con indicación de los compartimentos ambientales afectados	116
2.1. Inventario regional del Hexabromobifenilo	116



2.1.1. Cantidades de HexaBB presentes en la Región de Murcia	116
2.1.2. Compartimentos medioambientales afectados	117
2.1.2.1. Emisiones realizadas durante la vida útil de los artículos	117
2.1.2.2. Emisiones realizadas durante la disposición del artículo como residuo	118
2.1.2.3. Niveles de concentración calculados en los distintos compartimentos ambientales	118
2.2. Inventario regional del Pentabromodifenil éter	121
2.2.1. Cantidades de PentaBDE presentes en la Región de la Murcia	122
2.2.2. Compartimentos medioambientales afectados	123
2.2.2.1. Emisiones realizadas durante la vida útil de los artículos	123
2.2.2.2. Emisiones realizadas durante la disposición del artículo como residuo	124
2.2.2.3. Niveles de concentración calculados en los distintos compartimentos ambientales	124
2.3. Inventario regional del Octabromodifenil éter	130
2.3.1. Cantidades presentes en la Región de Murcia	130
2.3.2. Compartimentos medioambientales afectados	132
2.3.2.1. Emisiones realizadas durante la vida útil de los artículos	132
2.3.2.2. Emisiones realizadas durante la disposición del artículo como residuo	132
2.3.2.3. Niveles de concentración calculados en los distintos compartimentos ambientales	132
2.4. Inventario regional del Decabromodifenil éter	137
2.4.1. Cantidades de Decabromodifenil éter presentes en la Región de Murcia	137
2.4.2. Compartimentos medioambientales afectados	138
2.4.2.1. Emisiones realizadas durante la vida útil de los artículos	138
2.4.2.2. Emisiones realizadas durante la disposición del artículo como residuo	138
2.4.2.3. Niveles de concentración calculados en los distintos compartimentos ambientales	139
2.5. Conclusiones generales del inventario	143
3. Elaboración de un mapa georreferenciado de riesgos previsibles	146
3.1. Identificación de las zonas de mayor riesgo en función de la densidad de población	147
3.2. Identificación de las zonas de mayor riesgo en función del número de habitantes	148
3.3. Conclusiones generales	150
4. Estudio del ciclo de vida	151
4.1. Etapa industrial	151
4.1.1. Fabricación de PBBs y PBDEs	151
4.1.2. Fabricación y transformación del plástico	152
4.1.2.1. Fabricación de la espuma de poliuretano	152
4.1.2.2. Transformado de la espuma de poliuretano. Fabricación de muebles	153
4.1.3. Fabricación de poliestireno	153
4.1.3.1. Proceso de transformación de PS	155
4.1.4. Producción de ABS	156
4.1.4.1. Transformación de ABS	156
4.2. Etapa de las sustancias como parte del artículo en su vida útil	156



4.3. Etapa del final de la vida útil	156
4.3.1. Disposición del artículo como residuo	156
4.3.2. Tratamiento de los residuos	157
5. Determinación de las vías de contaminación a las personas de PBBs y PBDEs.....	158
5.1. Etapa industrial	158
5.1.1. Fabricación de PBBs y PBDEs.....	158
5.1.2. Fabricación y transformación de los plásticos	159
5.1.2.1. Fabricación de la espuma de poliuretano	159
5.1.2.1.1. Transformación de la espuma. Fabricación del mueble	160
5.1.2.2. Fabricación de PS de alto impacto	161
5.1.2.2.1. Transformación de PS.....	162
5.1.2.3. Fabricación y transformación de ABS	162
5.2. Durante la vida útil del artículo	162
5.3. Etapa del final de la vida útil	163
5.3.1. Disposición del artículo como residuo	163
5.3.2. Tratamiento como residuo	164
5.4. Conclusiones	164
6. Plan de Vigilancia y Control para las Sustancias en la Región de Murcia	166
Anexo 1. Identidad química de los 209 congéneres de PBBs y PBDEs	168



1. RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN

1.1. INFORMACIÓN GENERAL DE LAS SUSTANCIAS

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 están incluidos en el presente estudio, como son los insecticidas organoclorados de la primera generación (el dieldrin, el DDT, el toxafeno y el clordano), y varios productos químicos, entre ellos los bifenilos policlorados (PCB), o productos secundarios industriales 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 PCB, pueden persistir en el medio ambiente durante años y bioconcentrarse hasta 70.000 veces.

1.1.1. INTRODUCCIÓN

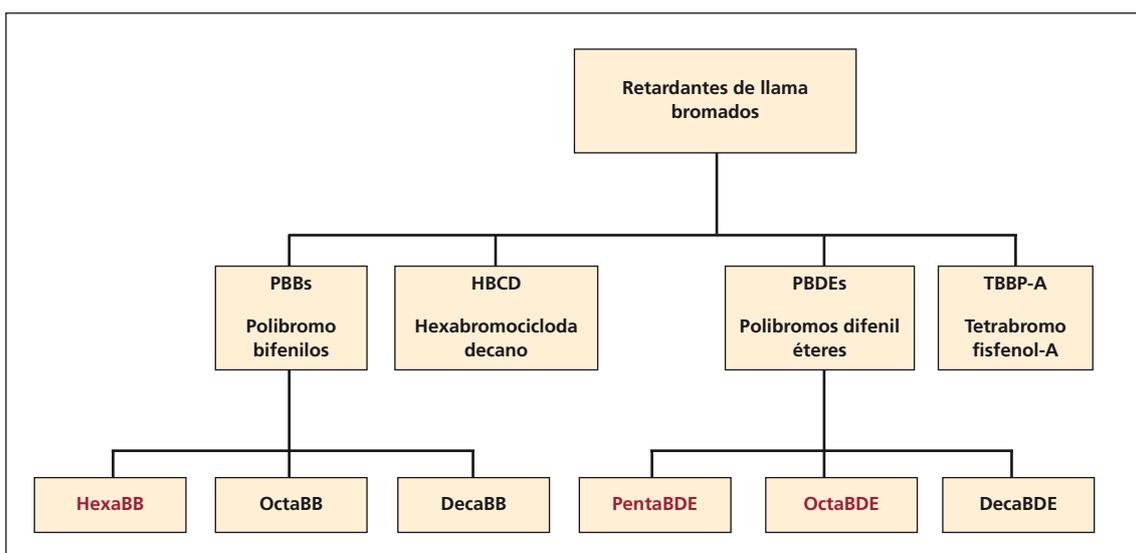
El Hexabromobifenilo (HexaBB), el Pentabromodifenil éter (PentaBDE) y el Octabromodifenil éter (OctaBDE) son unas sustancias sintéticas que principalmente se han utilizado como retardantes de llama. Los retardantes de llama son unos compuestos que añadidos a los materiales les confieren a éstos propiedades ignífugas. La forma de actuar de los retardantes de llama es captando los radicales libres de alta energía ($H\cdot$ y $OH\cdot$) presentes en el seno de la llama. Estos radicales son los responsables del craqueo del material evaporado desde la fase sólida. Este craqueo deriva en moléculas lo suficientemente pequeñas para reaccionar con el oxígeno, desprendiendo así la energía de esta reacción exotérmica que aumentará la temperatura de la zona, aumentando entonces la cantidad de moléculas en la fase vapor y la energía de los radicales libres. Por tanto, impidiendo la acción de los radicales libres, se evitará la propagación de la llama.

En base a su uso más extensivo, en la industria pueden distinguirse, principalmente, tres tipos de retardantes de llama:

- Retardantes de llama en base fosfórica. Este tipo de retardantes son derivados orgánicos fosforados, siendo el átomo de fósforo (P) el causante de la inactivación de los radicales libres.
- Retardantes de llama bromados. Estos son derivados bromados de compuestos orgánicos. En este caso, el átomo de Br es el elemento activo.
- Retardantes de llama inorgánicos. En este grupo se engloban a algunos compuestos inorgánicos que presentan propiedades como retardantes de llama.

Tanto el HexaBB, como el PentaBDE y el OctaBDE pertenecen a la familia de los retardantes de llama bromados, que se estructura según se muestra en la Figura 1. Dentro de los retardantes bromados existen principalmente 4 subfamilias que han tenido o tienen mayor importancia comercial. El HexaBB pertenece a los Polibromobifenilos (PBBs). Como puede observarse en el esquema representado en la Figura 1, la subfamilia de los PBBs está formada por tres productos comerciales el HBB, propiamente dicho, el OctaBB y el DecaBB, que no son objeto de este inventario.

Figura 1. Esquema de los retardantes de llama bromados con importancia comercial.



El PentaBDE y el OctaBDE forman junto con el DecaBDE la subfamilia de retardantes de llama bromados denominados Polibromodifenil éteres (PBDEs). Además de los PBBs y los PBDEs, existen dos sustancias con propiedades de retardantes de llama de gran interés comercial que son el Hexabromociclododecano (HBCD) y el Tetrabromobisfenol-A (TBBP-A).

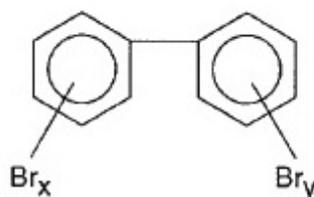
A continuación se recoge información general referente a las sustancias objeto de este estudio.

1.1.2. FORMULA QUÍMICA Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

1.1.2.1. HEXABROMOBIFENILO (HBB)

El HBB, y en general todos los PBBs, tienen la siguiente fórmula general:

Figura 2. Fórmula general de los PBBs.



PBB ($x=1-5$, $y=0-5$)



Según el número de bromos unidos a la molécula de bifenilo y su posición dentro de la misma se pueden presentar 209 congéneres distintos. Los congéneres que tienen el mismo número de átomos de Br unidos, pero en diferentes posiciones reciben el nombre de homólogos, formando todos los homólogos la familia de homólogos correspondiente. Así, el término HexaBB hace referencia a todos los homólogos de bifenilo con 6 átomos de Br unidos. En el Anexo 1 se han listado todos los PBB posibles agrupados por familias de homólogos.

Estos compuestos son muy parecidos estructuralmente a los PCB y, al igual que éstos, presentan volatilidades y solubilidades en aguas muy bajas, más bajas cuanto mayor es el grado de bromación, siendo los más bromados los más persistentes.

Al igual que en los PCBs, los productos comerciales no son sustancias puras formadas por un solo congénere, ni siquiera por homólogos de la misma familia, sino que son una mezcla de congéneres que abarcan distintas familias. Así, los análisis de muestras comerciales de HexaBB (FireMaster® BP-6 y FireMaster® FF1, nombres comerciales que se especificarán más adelante), muestran que más del 50% de las mezclas las forma el congénere de hexabromobifenilo BB-153, seguido del heptabromobifenilo BB-180 (Ver Anexo 1). El análisis detallado de estas mezclas comerciales detecta la presencia de hasta 22 congéneres distintos: cuatro triBBs, cinco tetraBBs, tres pentaBBs, siete hexaBBs y tres HeptaBBs (Robertson y col, 1983b, 1984b). Además de los 22 congéneres anteriores otros investigadores (Moore y col, 1978) identificaron dos congéneres de octaBB, uno de nonaBB y el decaBB. La mezcla recibe la denominación de Hexabromobifenilo debido a que el congénere de mayor concentración (BB-153) pertenece a esta familia de homólogos.

Las propiedades físico químicas más relevantes de las mezclas comerciales son:

Tabla 1. Principales propiedades físico químicas de las muestras comerciales de HexaBB.

Masa molecular		627.4
Color		Blanco
Estado físico		Sólido
Punto de fusión		72 °C
Solubilidad	Agua	11-3 µg/L
	Disolvente(s) orgánicos	Soluble en acetona y benceno
Coeficientes de partición	Log kow	6.39
	Log koc	3.33-3.87
Presión de vapor		5.2·10 ⁻⁸ mmHg a 25 °C
		5.6·10 ⁻⁶ mmHg (líquido subenfriado)
Constante de la Ley de Henry		3.9·10 ⁻⁶ -1.38·10 ⁻⁶ atm·m ³ /mol

Otra información relevante con respecto a las mezclas comerciales de HexaBB es el nº CAS de identificación:

- FireMaster® BP-6 : 59536-65-1
- FireMaster® FF-1: 67774-22-7
- Cualquier mezcla que contenga hexabromobifenilo: 36355-01-8

1.1.2.1.1. Otros PBBs

Como se explicó en el Apartado 1.1.1 el HBB pertenece a la familia de los polibromobifenilos junto con el OctaBB y el DecaBB, que son otras dos mezclas comerciales de congéneres de PBB.

La mezcla comercial de OctaBB (Bromkal 80) está formada por al menos cuatro compuestos. Así lo demuestran

los análisis de dos muestras de esta mezcla comercial de OctaBB que ofrecen los siguientes resultados: 1.0-1.8% de heptaBB, 33.0-45.2% de OctaBB, 47.4-60.0% de nonaBB y del 5.7-6% de decaBB (Norris y col, 1973; Waritz y col, 1977). Como se puede observar, en la mezcla comercial designada como OctaBB el compuesto mayoritario es el nonaBB y no el OctaBB.

En el caso de la mezcla comercial de decaBB (Flamex B10), el análisis muestra las siguientes concentraciones: 96.8% de decaBB, 2.9% de nonaBB y 0.3% de OctaBB; es decir, prácticamente decaBB (BB#209) puro.

Las principales propiedades físico-químicas de estas muestras comerciales se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 2. Principales propiedades físico químicas de las mezclas comerciales de OctaBB y DecaBB.

		OctaBB	DecaBB
Masa molecular		785.2	943.1
Color		Blanco	Blanco
Estado físico		Sólido	Sólido
Punto de fusión		367 °C	380-386
Solubilidad	Agua	20-30 µg/L	Insoluble
	Disolvente(s) orgánicos	Soluble en cloruro de metileno y benceno	Moderadamente soluble en clorobenceno y o-xileno
Coeficientes de partición	Log kow	5.53	8.58
	Log koc	No hay datos	No hay datos
Presión de vapor	7·10-11 mmHg a 28 °C	No hay datos	
Constante de la Ley de Henry	No hay datos	No hay datos	

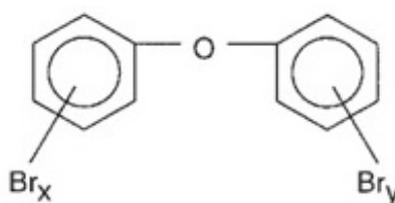
En el caso del OctaBB y el DecaBB, los nº CAS de identificación son:

- Bromkal 80 (OctaBDE): 27858-07-7
- Cualquier mezcla comercial de OctaBB: 61288-13-9
- DecaBB puro o mezcla comercial: 13654-09-6

1.1.2.2. PENTABROMODIFENIL ÉTER (PENTABDE)

Como se señaló en el Apartado 1.1.1, el PentaBDE pertenece a la familia de los PBDEs junto con el OctaBDE y el DecaBDE. La fórmula general de los PBDEs se muestra en la siguiente figura:

Figura 3. Fórmula básica de los PBDEs.



PBDE (x=1-5, y=0-5)



Al igual que ocurre con los PBBs, existen 209 congéneres dependiendo de los átomos de bromo unidos y la posición de los mismos dentro de la molécula (Ver Anexo 1). También éstos se suelen agrupar por familias de homólogos. La principal diferencia estructural que existe entre los PBBs y los PBDEs es el puente de oxígeno que existe entre los fenilos en estos últimos, que marca alguna de las diferencias físico químicas entre las dos familias de compuestos.

Al igual que ocurre con las mezclas comerciales de PBB, el PentaBDE es una mezcla de distintos congéneres de PBDE que engloba distintas familias de homólogos. La concentración de cada uno de ellos en una mezcla comercial de PentaBDE fabricada en 2002 se recoge en la Tabla 3. En el producto comercial el congénere que presenta mayor concentración es el congénere de PentaBDE BDE#99 (43%), seguido del congénere de TetraBDE BDE#47 (28%). El resto son congéneres de HexaBDE (4-12%) y otros de congéneres de Penta y TetraBDE.

Tabla 3. Composición de la mezcla comercial de PentaBDE 71-DE de la Great Lakes Chemical Corporation (2002).

Familia de homólogos	Congénere de BDE	Concentración (%)
DecaBDE (1 congénere)	BDE-209	-
NonaBDE (3 congéneres)	-	-
OctaBDE (12 congéneres)	-	-
HeptaBDE (24 congéneres)	-	-
Hexa BDE (42 congéneres)		4-12%
	BDE-154	4%
	BDE-153	6%
PentaBDE (46 congéneres)		50-62%
	BDE-100	8%
	BDE-99	43%
	BDE-85	(-)
TetraBDE (42 congéneres)		24 - 38%
	BDE-66	(< 1%)
	BDE-49	(< 1%)
	BDE-47	28%
TriBDE (24 congéneres)	BDE-28/33	(< 1%)

El nº CAS de identificación para todas las mezclas comerciales de PentaBDE es el 32534-81-9.

Las propiedades físico químicas más relevantes de estas mezclas comerciales se recogen en la Tabla 4, que se muestra a continuación.

Tabla 4. Principales propiedades físico químicas de la mezcla comercial de PentaBDE.

Masa molecular		564.7
Color		Claro, ámbar pálido
Estado físico		Líquido viscoso
Punto de fusión		-7 a -3 °C
Solubilidad agua		13.3 µg/L (mezcla comercial)
		2.4 µg/L (para el congénere BDE-99)
		10.9 µg/L (para el congénere BDE-47)
Coeficientes de partición	Log kow	6.39
	Log koc	4.89-5.10
Presión de vapor		4.66·10 ⁻⁵ Pa
Constante de la Ley de Henry		1.2·10 ⁻⁵ -3.5·10 ⁻⁶ atm·m ³ /mol

Como puede observarse, el pentaBDE, al igual que las mezclas comerciales de PBBs, presenta solubilidades en agua muy bajas, valores de presión de vapor muy pequeños y una alta tendencia liposoluble. Una de las diferencias entre las mezclas comerciales de PBB y el PentaBDE es que las primeras se comercializaron en forma de polvo blanco y el producto PentaBDE es un líquido viscoso.

1.1.2.3. OCTABROMODIFENIL ÉTER (OCTABDE)

El producto comercial de OctaBDE, como es de suponer, tampoco es un compuesto puro, sino que presenta distintas familias de homólogos en su composición:

Tabla 5. Composición de la mezcla comercial de OctaBDE DE-79 fabricada por la Great Lakes Chemical Corporation (2002).

Familia de homólogos	Congéneres de BDE	Composición
DecaBDE (1 congénere)	BDE-209	< 0.70%
NonaBDE (3 congéneres)	-	< 10%
OctaBDE (12 congéneres)	-	< 33%
HeptaBDE (24 congéneres)	-	< 45%
Hexa BDE (42 congéneres)		< 12%
	BDE-154	(2%)
	BDE-153	(14%)
PentaBDE (46 congéneres)		< 0.50%
	BDE-100	(ND)
	BDE-99	(<1%)
	BDE-85	(—)
TetraBDE (42 congéneres)	-	(<1%)

Como se puede comprobar la mezcla OctaBDE es una mezcla de homólogos de hexa-, hepta-, octa- y nona-BDE, con trazas de deca-BDE, en la cual los que mayor concentración presentan son los hepta-BDE.

Las principales propiedades físico químicas de estas mezclas comerciales son:

Tabla 6. Principales características físico químicas de las mezclas comerciales de OctaBDE.

Masa molecular		801.38
Color		Blanco
Estado físico		Sólido en forma de polvo
Punto de fusión		85-89 °C
Solubilidad agua		0.5 µg/L
Coeficientes de partición	Log kow	6.29 a 25 °C
	Log koc	5.92 - 6.22
Presión de vapor		6.59·10 ⁻⁶ Pa
Constante de la Ley de Henry		7.5·10 ⁻⁸ -2.6·10 ⁻⁷ atm·m ³ /mol

En comparación con las mezclas comerciales de PentaBDE, las de OctaBDE presentan una presión de vapor todavía menor, así como una solubilidad en agua más baja.

El nº CAS con el que se identifican las mezclas comerciales de OctaBDE es el 32536-52-0.

1.1.2.4. DECABROMODIFENIL ÉTER (DECABDE)

Las mezclas comerciales de DecaBDE son mezclas prácticamente puras de BDE-209, como muestra la información referente a su composición de la siguiente tabla:

Tabla 7. Composición de las mezclas comerciales de DecaBDE DE-83R y DE-83b fabricado por la Great Chemical Corporation (2002).

Familia de homólogos	Congéneres de BDE	Composición
DecaBDE (1 congénere)	BDE-209	> 98%
NonaBDE (3 congéneres)	-	-
OctaBDE (12 congéneres)	-	-
HeptaBDE (24 congéneres)	-	-
Hexa BDE (42 congéneres)	-	-
PentaBDE (46 congéneres)	-	-
TetraBDE (42 congéneres)	-	-
TriBDE (24 congéneres)	-	-

Las propiedades físico químicas más relevantes del DecaBDE son:

Tabla 8. Propiedades físico químicas más relevantes de la mezcla comercial de DecaBDE.

Masa molecular		959.22
Color		Blanco
Estado físico		Sólido en forma de polvo
Punto de fusión		290-306 °C
Solubilidad agua		< 0.1 µg/L
Coeficientes de partición	Log kow	6.27
	Log koc	6.80
Presión de vapor		4.63·10 ⁻⁶ Pa
Constante de la Ley de Henry		1.62·10 ⁻⁶ -4.4·10 ⁻⁸ atm·m ³ /mol

La presión de vapor y la solubilidad en agua de las mezclas comerciales de DecaBDE son las menores de los tres productos de PBDE. Como se puede observar los congéneres más bromados presentan menores presiones de vapor y menores solubilidades en agua.

El nº CAS de identificación de las mezclas comerciales de DecaBDE es el 1163-19-5.

Para complementar este apartado referente a las propiedades físicas y químicas de los PBDEs, en la siguiente tabla se recogen características de algunos de los congéneres de PBDE (como sustancias puras) que están presentes en las distintas mezclas comerciales:



Tabla 9. Propiedades físico químicas de algunos de los congéneres (como sustancias puras) de PBDE.

Congéneres	Presión de vapor (mmHg)	Solubilidad en agua (µg/L)	Constante de la Ley de Henry (atm·m ³ /mol)	Log kow
BDE-3	1.94·10 ⁻³	-	-	-
BDE-15	1.30·10 ⁻⁴	130	2.07·10 ⁻⁴	-
BDE-17	-	-	-	5.74
BDE-28	1.64·10 ⁻⁵	70	5.03·10 ⁻⁵	5.94
BDE-47	1.40·10 ⁻⁶	15	1.48·10 ⁻⁵	6.81
BDE-66	9.15·10 ⁻⁷	18	4.93·10 ⁻⁶	-
BDE-77	5.09·10 ⁻⁷	6	1.18·10 ⁻⁵	-
BDE-85	7.40·10 ⁻⁸	6	1.09·10 ⁻⁶	-
BDE-99	1.32·10 ⁻⁷	9	2.27·10 ⁻⁶	7.32
BDE-100	2.15·10 ⁻⁷	40	6.81·10 ⁻⁷	7.24
BDE-138	1.19·10 ⁻⁸	-	-	-
BDE-153	1.57·10 ⁻⁸	1	6.61·10 ⁻⁷	7.90
BDE-154	2.85·10 ⁻⁸	1	2.37·10 ⁻⁶	7.82
BDE-183	3.51·10 ⁻⁹	2	7.30·10 ⁻⁸	8.27
BDE-190	2.12·10 ⁻⁹	-	-	-

1.1.3. PRODUCCIÓN Y USOS

En este apartado se ha recogido la información referente a la producción y a los usos de las sustancias objeto de este inventario. Para cada una de las sustancias se va a indicar cuáles han sido o son los lugares de producción de las mezclas comerciales, así como el nombre de las mismas y el de las compañías que las fabrican. También se indicarán los periodos de producción y los principales usos de cada una.

En referencia a la producción de los PBBs y los PBDEs, éstos se fabrican por bromación directa del bifenilo, en el caso de los PBBs, y del óxido de difenilo, en el caso de los PBDEs; en presencia de un catalizador denominado de Friedel-Crafts. En la EU se utilizaron dos procesos distintos y en ambos, el bromo se añadía lentamente a la molécula base y la temperatura se aumentaba hasta 85 ó 135 °C, dependiendo del proceso usado. Una vez completada la reacción se elimina de la mezcla el bromo residual. La disolución obtenida se filtra y el producto se purifica, ya sea por destilación de las impurezas o por cristalización. Una vez obtenido el producto sólido, se formula en su forma comercial, se almacena y se empaqueta. Como se ha expuesto en las respectivas tablas de propiedades físico químicas de las mezclas comerciales en el apartado anterior, todos los productos se comercializaron en forma de sólidos, excepto el PentaBDE que se hizo en forma de líquido viscoso.

En lo referente a los usos de las distintas mezclas de PBB y PBDE, cabe decir que la principal aplicación de estas sustancias ha sido la de retardantes de llama en diversos materiales. El uso más extendido de estos retardantes de llama es en materiales plásticos, aunque también se utilizan en el tratamiento ignífugo de textiles o materiales para recubrimiento de superficies como pinturas o barnices. En base a la forma de añadir estas sustancias a los materiales, los retardantes de llama pueden clasificarse como reactivos o aditivos.

Los retardantes de llama reactivos tienen el mismo grupo funcional que el monómero con el que reaccionan. Éstos quedan unidos covalentemente al polímero y es, por tanto, menos probable que migren al medio ambiente. Este tipo de retardantes de llama presenta la ventaja de una fuerte permanencia y resistencia a la disolución. La desventaja es que son específicos para cada polímero.

Los retardantes de llama designados como aditivos no quedan químicamente incorporados en la molécula del po-



límero. Los aditivos están solamente mezclados o disueltos en el material, por tanto pueden migrar con mayor facilidad al medio ambiente a lo largo de la vida del material. Los PBBs y los PBDEs, pertenecen a este tipo de retardantes de llama, es decir son aditivos.

1.1.3.1. HEXABROMOBIFENILO (HBB)

Tabla 10. Resumen sobre la producción y los usos del HexaBB.

Nombres comerciales	FireMaster® BP-6, FireMaster FF-11
Compañías	Michigan Chemical Corporation
Lugar de fabricación	Sant Louise, Michigan (USA)
Periodo de fabricación	1970-1974
Usos como retardante de llama	Materiales termoplásticos (ABS) Recubrimientos y lacas Espumas de poliuretano para tapicerías de automóvil.
Principal uso	En la fabricación del ABS

El HBB, como ya se ha indicado en alguna ocasión a lo largo de este documento, se ha fabricado bajo el nombre comercial de *FireMaster® BP-6* y *FireMaster FF-11* por la *Michigan Chemical Corporation*, que en la actualidad es *Great Lakes Chemical Corporation*. La planta de fabricación de estos dos productos comerciales se encontraba en Sant Louise, (Michigan). No se tiene conocimiento de que ninguna otra compañía haya fabricado HexaBB.

Como puede observarse en la tabla anterior. la historia de la producción del HexaBB fue muy corta debido a un episodio de contaminación ocurrido en 1973 en el sur de Michigan. Alrededor de unas 10.000 personas (principalmente granjeros y sus vecinos), estuvieron expuestos a unos 473 kg de *FireMaster®*. Precisamente, esta cantidad se confundió en los muelles del puerto con un pienso suplementario para ganado a base de óxido de magnesio denominado *NutriMaster®*, también fabricado por la *Michigan Chemical Corporation*. Así, miles de vacas, cerdos y pollos estuvieron alimentándose involuntariamente con HexaBB y en consecuencia un alto grupo de población estuvo consumiendo la carne, la leche y los huevos de los animales contaminados hasta que los efectos de la contaminación se hicieron palpables un año después.

Durante la corta vida del HexaBB, éste se ha utilizado como retardante de llama principalmente en tres productos comerciales: en la fabricación de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) para la realización de carcasas de materiales de oficina y en productos industriales (carcasas de motores) y eléctricos (piezas de aparatos de radio y TV), así como en recubrimientos y lacas y también en la fabricación de espumas de poliuretano para tapicerías de automóvil.

El principal uso ha sido para la fabricación de artículos de ABS. Según diversas fuentes (*Mumma & Wallace, 1975; Neufed y col., 1977; IARC, 1978*) en 1974, de las 2.200 toneladas producidas, se estima que alrededor de unas 900 t (41%) se utilizaron en este tipo de productos.

1.1.3.2. OTROS PBBS

Tabla 11. Resumen sobre la producción y los usos del resto de PBBs.

	OctaBB	DecaBB
Nombres comerciales	Bromkal 80 y Bromkal 80-9D	BerFlam B10 Flamex B10 Adine 0102
Compañías	Hexcel (EEUU) White Chemical Co.(EEUU) Chemis. Fabrik kalk (AL)	Hexcel (EEUU) White Chemical Co.(EEUU) Berk Co (GB) Atofina (FR)
Lugar de fabricación	Nueva Jersey (EEUU) Köln (Alemania)	Nueva Jersey (EEUU) Gran Bretaña Port de Bouc (Francia)
Periodo de fabricación	EEUU: 1970-1978 Europa: hasta 1985	EEUU: 1970-1978 Europa: hasta 2001
Usos como retardante de llama	Materiales termoplásticos (ABS) Recubrimientos y lacas Espumas de poliuretano para tapicerías de automóvil.	Materiales termoplásticos (ABS) Recubrimientos y lacas Espumas de poliuretano para tapicerías de automóvil.
Principal uso	En la fabricación del ABS	En la fabricación del ABS

La producción de octa- y decaBB continuó en los EEUU hasta 1978. Después del episodio de contaminación sufrido con el HexaBB en 1973-1974, las dos empresas que producían PBB en EEUU (*Hexcel Co.* y *White Chemical Co.*) interrumpieron la producción voluntariamente. La producción de OctaBB continuó en Alemania hasta 1985. Con respecto al DecaBB, se ha estado produciendo una mezcla comercial basada en esta sustancia en Francia hasta el 2001 (Adine 0102), año en el que se interrumpe la producción de forma voluntaria. Después del cese de la producción del DecaBB se cree que no existe producción, a nivel industrial, de ninguna mezcla de PBB a nivel mundial, no obstante cabe la posibilidad que existiera algún país en vías de desarrollo que sí las pudiera estar fabricando.

Un dato importante recogido de las fuentes consultadas es el hecho de que existen notificaciones de que las cantidades de Octa- y DecaBB producidas en EEUU entre el 1976 y 1978 fueron exportadas en su totalidad a Europa.

Con respecto a los usos de las mezclas comerciales de OctaBB y DecaBB, no hay diferencias en relación con el HexaBB. Todos los PBBs tuvieron un campo de aplicación parecido.

1.1.3.3. PENTABROMODIFENIL ÉTER (PENTABDE)

Tabla 12. Resumen de la producción y los usos del PentaBDE.

Nombres comerciales	DE 71; Bromkal 70-5DE; FR 1205/1215; Bromkal 70; Bromkal G1; Pentabromoprop; Tradex 50; Tradex 50 L; Saytex 115
Compañías	Michigan Chemical Corporation (Great Lakes Chemical Corp, EEUU) Chemische Fabrik Kalk (AL); Great Lakes Chemical LDT (GB) Albemarle (EEUU y BE); Dead Sea Bromine (IS y PB)
Lugar de fabricación	Sant Louise, Michigan (EEUU); Arkansas (EEUU); Colonia (Alemania) Gran Bretaña; Israel; Holanda (Países Bajos)
Periodo de fabricación	Europa: hasta 1997; En EEUU hasta 2004 Posibilidad de fabricación en China en la actualidad
Usos como retardante de llama	Materiales plásticos: ABS, HIPS, PUR Aislamiento en la construcción Tratamiento de textiles
Principal uso	Fabricación de espuma de PUR flexible

El PentaBDE se ha comercializado bajo todos los nombres comerciales recogidos en la tabla anterior, y como puede comprobarse, se han producido a escala mundial y prácticamente hasta la actualidad.

En la UE la producción cesó en 1997 y se prohibió en 2004. En EEUU esto no ha ocurrido así, sino que la prohibición llegará en 2008, aunque el único productor de EEUU cesó voluntariamente la producción en 2004, por tanto se estará utilizando la mezcla comercial de PentaBDE hasta que se agoten las existencias.

Hace unos años (en 1999) se patentó en China la producción de una mezcla de PentaBDE que difiere de la tradicional. Según la información recogida en el *Proyecto de perfil de riesgos del pentabromodifenil éter* (UNEP, 2006), realizado para evaluar la inserción de esta sustancia en el Anexo A del Convenio de Estocolmo, se estima que se estarían produciendo en China una cantidad aproximada de esta mezcla comercial de 100 t/año.

Con respecto a los usos del PentaBDE, muchos autores (*Alaee y col., 2003; Organismo Danés de Protección Ambiental, 1999; UE 2000; Prevedouros y otros, 2004b; Organismo Suizo del Medio Ambiente, 2002; Birnbaum y Staschel, 2004*) han señalado que éste se ha utilizado en los siguientes sectores:

- Aparatos eléctricos y electrónicos: ordenadores, aparatos electrónicos de consumo (radio, televisión, teléfonos...), electrodomésticos y otros artículos con circuitos impresos.
- En sector transportes: Productos textiles, plásticos y componentes electrónicos en el interior de automóviles, trenes, aviones y barcos.
- Materiales para la construcción: rellenos de espuma, placas aislantes, espuma aislante, tuberías, paneles para paredes y pisos, películas plásticas, resinas, etc.
- Muebles: muebles tapizados, cubiertas para muebles, colchones, componentes de espuma flexible.
- Productos textiles: cortinas, alfombras, láminas de espuma para el relleno de las alfombras, moquetas, lonas impermeables, ropa de trabajo y ropa de protección.
- Productos de embalaje: material empacotado con espuma de poliuretano.

De estos sectores, el más importante y que representa el 95-98% del uso de PentaBDE, ha sido el de la producción de espuma de poliuretano flexible. Esta espuma suele contener alrededor de un 10% de mezcla comercial de PentaBDE (*ASTDR 2004; UE 2000, DETR 2000*). La espuma de poliuretano flexible se utiliza principalmente en el tapizado y acolchado de los muebles, en la fabricación de colchones y en la creación de algunas

de las partes blandas del interior de los automóviles como son los asientos, los reposa cabezas o los apoya brazos. En la siguiente figura se muestran fotografías de artículos, que según lo expuesto anteriormente, podrían contener PentaBDE.

Figura 4. Imágenes de artículos de consumo hechos con espuma de poliuretano flexible y que podrían contener PentaBDE.



1.1.3.4. OCTABROMODIFENIL ÉTER (OCTABDE)

Tabla 13. Resumen sobre la producción y los usos del OctaBDE.

Nombres comerciales	Bromkal 7908DE, DE 79, FR 143, Tardex 80, FR 1208, Adine 404, Saytex 111
Compañías	Michigan Chemical Corporation (Great Lakes Chemical Corp, EEUU) Chemische Fabrik Kalk (AL), Great Lakes Chemical LDT (GB), Albemarle (EEUU y BE) Dead Sea Bromine y Eurobrom B.V. (IS y PB)
Lugar de fabricación	Sant Louise, Michigan (EEUU); Arkansas (EEUU); Colonia (Alemania); Gran Bretaña Israel; Holanda (Países Bajos)
Periodo de fabricación	Europa: hasta 1998. A nivel mundial: hasta 2004
Usos como retardante de llama	Materiales plásticos: ABS, HIPS, PC y otros materiales plásticos
Principal uso	Fabricación de espuma de ABS para aparatos eléctricos y electrónicos.

La historia que ha tenido la producción de OctaBDE es similar a la del PentaBDE. En 1998 cesó, voluntariamente la producción en Europa y a nivel mundial se interrumpió en 2004. No se ha encontrado ninguna referencia de la producción de OctaBDE fuera de los países recogidos en la Tabla 13.

Con respecto a los usos del OctaBDE, éste se ha utilizado casi exclusivamente (alrededor del 95% del uso total) en la producción de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) para la fabricación de carcasas de ordenadores, pantallas y televisiones, así como carcasas de otros aparatos eléctricos y electrónicos. En la Figura 5 se recogen algunos ejemplos de artículos que podrían contener OctaBDE. Otros usos menores del OctaBDE, y que se incluyen en ese 5% restante son como retardante de llama en el poliestireno de alto impacto (HIPS), tereftalato polibutileno (PBT) y polímeros de poliamida.

La concentración del OctaBDE en el ABS suele estar comprendida entre el 12 -18% en peso del plástico (ASTDR 2004, UE 2000).

Figura 5. Fotografías de aparatos eléctricos y electrónicos que podrían contener ABS tratado con OctaBDE.



1.1.3.5. DECABROMODIFENIL ÉTER (DECABDE)

Tabla 14. Resumen de la producción y los usos del DecaBDE.

Nombres comerciales	FR-300 BA; DE-83-RTM; Saytex 102; Saytex 102E; FR-1210; Adine505; AFR 1021; Berkflam B10E; BR55N; Bromkal 81; Bromkal 82-ODE; Bromkal 83-10 DE; Caliban F/R-P 39P; Caliban F/R-P 44; Chemflam 011; DE 83; DP 10F; EB10FP; EBR 700; Flame Cut BR 100; FR P-39; BR 100; FR 330BA; FRP-39; FRP 53; FR-PE; FR-PE(H); Planelon DB 100; Tardex 100; NC-1085; HFO-102; Hexcel PF1; Phoscon Br-250
Compañías	Michigan Chemical Corporation (Great Lakes Chemical Corp, EEUU); Hexcel Co. (EEUU); Chemische Fabrik Kalk (AL); Great Lakes Chemical LDT (GB); Albemarle (EEUU y BE); Dead Sea Bromine y Eurobrom B.V. (IS y PB); Tosoh (JP); Matsunaga (JP); Nippo (JP)
Lugar de fabricación	Sant Louise, Michigan (EEUU); Arkansas (EEUU); Colonia (Alemania); Gran Bretaña; Israel; Holanda (Países Bajos); Japón
Periodo de fabricación	Se fabrica en la actualidad en todos los países listados.
Usos como retardante de llama	Materiales plásticos: ABS, HIPS, PC y en el tratamiento de textiles para el tapizado.
Principal uso	Fabricación de HIPS y tratamiento textil.

De todos los productos comerciales de la familia de los PBDEs, el DecaBDE ha sido el más prolífero de todos ellos. Al revés que el penta y el OctaBDE, éste todavía se sigue produciendo y utilizando.

Como puede comprobarse, se ha comercializado bajo un gran número de nombres comerciales y se ha producido prácticamente en todas las zonas desarrolladas del planeta, lo que da una idea de lo extendido de su uso.

El principal uso del DecaBDE, en concentraciones cercanas al 10-15% en peso, es en la producción de poliestireno de alto impacto (HIPS) para la fabricación de aparatos eléctricos y electrónicos, más concretamente en la fabricación de las cubiertas traseras de ordenadores, pantallas, televisiones o bien en la producción de partes internas de estos aparatos. Otro uso de gran importancia, sobre todo en EEUU y Gran Bretaña, que tienen una legislación bastante estricta sobre la inflamabilidad de los materiales utilizados en la fabricación de artículos en el hogar, es en el tratamiento de textiles para el tapizado de los muebles (ASTDR 2004, UE 2000). Por ejemplo, en la valoración de riesgos

sobre el DecaBDE realizada en la UE se recoge la siguiente estimación: *del uso total, se estima que el 81.7% es en la producción de HIPS y el resto en aplicaciones textiles.*

En la siguiente figura se recogen algunos ejemplos de artículos que podrían contener DecaBDE:

Figura 6. Ejemplos de artículos que podrían contener DecaBDE.



1.1.3.6. CONCLUSIONES GENERALES

Con la información recogida en los apartados anteriores se llega a las siguientes conclusiones sobre la producción y los usos de los PBB y los PBDE:

- Según la información recogida, se puede afirmar que en la actualidad no se fabrica en ninguna parte del mundo ninguna mezcla comercial de PBB, y por tanto, también es probable que no se utilice, debido a que el cese de la producción ocurrió en el 1974 para el HexaBB, en el 1985 para el OctaBB y en 2001 para el DecaBB.
- La situación para los PBDEs es distinta a la de los PBBs. El PentaBDE y el OctaBDE no se producen a nivel mundial desde 2004 (exceptuando una pequeña cantidad de una mezcla comercial de PentaBDE fabricada en China), sin embargo la producción y el uso del DecaBDE en la actualidad está ampliamente extendido. Con respecto al PentaBDE y al OctaBDE, se cree que ya no se utilizan debido a que ya deben haberse agotado las existencias de estos compuestos en la actualidad.
- Cabe la posibilidad de que en algún país en vías de desarrollo se esté produciendo alguna mezcla comercial de PBB o PBDE.
- El PentaBDE se asocia principalmente a la producción de la espuma de poliuretano flexible con concentraciones del 10% en peso, para la fabricación de muebles, colchones o partes blandas del interior de vehículos de transporte.
- El OctaBDE se asocia principalmente con la producción de ABS para la fabricación de aparatos eléctricos y electrónicos, sobre todo carcasas de TV y ordenadores. Las concentraciones típicas en este caso oscilan entre 12 y 18% en peso.
- Principalmente, el DecaBDE puede encontrarse, en concentraciones cercanas al 12-15%, en las carcasas traseras de TV, pantallas y en ordenadores. Otro uso importante del DecaBDE es en el tratamiento ignífugo de textiles para



el tapizado de muebles, la fabricación de cortinas, ropa de trabajo, etc. En la valoración de riesgo de la UE sobre esta sustancia se indica un porcentaje de 81.7% para el uso en la fabricación de HIPS y el resto en aplicaciones textiles.

1.2. MARCO REGULATIVO Y DE POLÍTICAS

En este apartado del documento se va a hacer un seguimiento de las disposiciones jurídicas y políticas que existen actualmente para los PBBs y PBDEs. Se han recogido las correspondientes al Convenio de Estocolmo, la Normativa Europea y por último la española.

1.2.1. CONVENIO DE ESTOCOLMO

El Convenio de Estocolmo es hasta el momento la única herramienta legal global capaz de proteger tanto al medio ambiente como a los ciudadanos frente a la amenaza de unos compuestos que se caracterizan por su elevada toxicidad y por su capacidad de perdurar en el tiempo sin degradarse. Dicho Convenio no “entró en vigor” hasta el 17 de mayo de 2004, cuando 50 de los países firmantes lo ratificaron. España lo ratifica el 23 de junio de 2004 (BOE nº 151 de 23/06/4).

Los principales objetivos enmarcados dentro de dicho Convenio son:

- Eliminar en lo posible la producción, emisión y presencia de los compuestos orgánicos no volátiles que generen mayores problemas para la salud y el medio ambiente, así como reducir de modo progresivo pero constante, la generación de aquellos generados de modo no intencional (dioxinas, furanos, PCBs y hexaclorobenceno) hasta lograr su eliminación.
- Conseguir la sustitución de sustancias con características de COPs por otras con menores efectos ambientales
- Eliminar o reducir los residuos que contengan COPs, identificar y recuperar los lugares contaminados por éstos.
- Ampliar la lista de COPs a medida que el desarrollo científico así lo requiera.
- Intercambiar información, promover la sensibilización y educación de los ciudadanos frente a estas sustancias.

Las sustancias indicadas en la *Decisión del Consejo de Administración del PNUMA* sobre los contaminantes orgánicos persistentes son: bifenilos policlorados (PCB), dioxinas y furanos, aldrin, dieldrin, DDT, endrin, clordano, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno y heptaclor, conocidos como docena sucia. El propio Convenio de Estocolmo ha previsto, como indicamos, procedimientos para considerar regularmente la inclusión de nuevas sustancias en el listado del Convenio. De acuerdo con lo anterior, cualquier gobierno puede, mediante una argumentación adecuada, proponer la adición de uno o más contaminantes. Un comité de revisión se encargará periódicamente de evaluar, si las propuestas recibidas cumplen con los criterios objeto del Convenio. En esta fase de revisión se encuentran algunas de las sustancias químicas incluidas en el presente estudio. A continuación se explica cual es la situación de las mismas dentro del Convenio.

1.2.1.1. HEXABROMOBIFENILO (HBB)

La Unión Europea y sus estados miembros propusieron al Comité de Evaluación del Convenio de Estocolmo la inclusión en el Anexo A del Hexabromobifenilo. El 24/08/2005 se editó una nota de la secretaria del PNUMA (*UNEP/POPS/POPRC.1/INF/7*) recogiendo la propuesta. Durante las reuniones que se llevaron a cabo en Ginebra del



7 al 11 de noviembre de 2005, el Comité estudió la propuesta y se llegó a la conclusión de que el HexaBB cumple los criterios de selección que se señalan en el Anexo D del Convenio y se creó un grupo de trabajo especial encargado de seguir examinando la propuesta y de preparar un proyecto de perfil de riesgo. El 31/07/2006 se editó el proyecto de perfil de riesgos (*UNEP/POPS/POPRC.2/9*), que ha sido revisado de nuevo por el Comité de Evaluación durante la reunión que ha tenido lugar en Ginebra del 6 al 10 noviembre de 2006. Los expertos designados por el Comité, una vez revisado el proyecto, han propuesto una serie de modificaciones en el documento, que se están llevando a cabo para su revisión en la siguiente reunión.

1.2.1.2. OTROS PBBs

No han sido propuestos al Comité de Evaluación por ningún país, pero en la reunión llevada a cabo durante los días 5-11 de noviembre de 2005 en Ginebra, mientras se valoraba la propuesta del HexaBB, se debatió brevemente si aparte de éste se deberían estudiar también otros PBBs, ya que presentan características muy similares. La decisión que tomó el comité es estudiar la propuesta según se ha presentado (sólo el HBB) y aplazar el examen de los otros PBBs.

1.2.1.3. PENTABROMODIFENIL ÉTER (PENTABDE)

La trayectoria del pentaBDE dentro del Convenio de Estocolmo es muy similar a la del HexaBB, sólo que la propuesta de su inclusión en el Anexo A la llevó a cabo Noruega. Los documentos que recogen la propuesta por parte de Noruega y el proyecto de perfil de riesgo son: *UNEP/POPS/POPRC.1/5* y *UNEP/POPS/POPRC.2/7*, respectivamente.

1.2.1.4. OCTABROMODIFENIL ÉTER (OCTABDE)

El OctaBDE ha sido propuesto por la Unión Europea y sus estados miembros firmantes del Convenio para su inclusión en el Anexo A del Convenio. La propuesta ha sido presentada (*UNEP/POPS/POPRC.2/12*), para su revisión por el Comité de Evaluación, junto con la del pentaclorobenceno, las parafinas cloradas de cadena corta, la del α - y el β -HCH; en la segunda reunión del Comité (Ginebra del 6-10 de noviembre de 2006). Todavía no se ha editado, en el marco del Convenio de Estocolmo, ninguna decisión posterior a la reunión.

1.2.1.5. DECABROMODIFENIL ÉTER (DECABDE)

Todavía no se ha presentado ninguna propuesta sobre la inclusión de este BDE al Comité, pero debido a las propiedades tan parecidas que existen entre los congéneres y la alta presencia detectada en el medio ambiente, es probable que algún miembro presente una propuesta en un futuro no muy lejano.

1.2.2. REGLAMENTO (CE) 850/2004

Este Reglamento tiene por objeto establecer un marco jurídico común en relación con los COPs y cubrir las deficiencias existentes en la legislación comunitaria respecto a las disposiciones del Convenio de Estocolmo y del Protocolo de 1998 sobre contaminantes orgánicos persistentes del Convenio de 1979 sobre la contaminación at-



mosférica transfronteriza a gran distancia, así como garantizar la aplicación coherente y eficaz de las obligaciones contraídas por las Partes.

El Reglamento intenta también asegurar la coordinación y la coherencia aplicando, a nivel comunitario, las disposiciones de los convenios de Róterdam y Basilea, y el de Estocolmo, y participando en el desarrollo del Enfoque Estratégico respecto a la Gestión Internacional de Sustancias Químicas (SAICM) en el marco de las Naciones Unidas.

Respecto a PBBs y PBDEs, la aportación más importante del Reglamento, con respecto del Convenio, es la inclusión del Hexabromobifenilo en la Parte B de la lista de sustancias sujetas a prohibiciones del Anexo I. Las disposiciones más importantes tomadas con respecto del HexaBB son:

- Prohibición directa de la producción intencional, comercialización y uso.
- Con arreglo a los artículos 5 y 12 es obligatorio realizar inventarios y enviar a la Comisión Europea datos sobre la existencia, la comercialización y la producción de Clordecona, Hexaclorociclohexano (incluido el lindano), y Hexabromobifenilo, y de todas las sustancia recogidas en los Anexos I ó II.

1.2.3. OTROS INSTRUMENTOS JURÍDICOS

1.2.3.1. ÁMBITO COMUNITARIO

1.2.3.1.1. Estrategias y políticas de la Unión Europea para los productos químicos de uso industrial

En lo referente a las sustancias y preparados químicos, el sistema establece una distinción entre “sustancias existentes” (sustancias comercializadas antes de septiembre de 1981) y “sustancias nuevas” (comercializadas después de esta fecha).

Existe legislación europea referente a la puesta en marcha de la comercialización de una sustancia nueva en cantidades superiores a 10 kg (*Directiva 67/548/CEE*), según la cual la sustancia debe someterse a ensayo y evaluación. Sin embargo las sustancias existentes (99% de las comercializadas) no están sujetas a los mismos requisitos de ensayo. El número de sustancias que se comercializan en volúmenes superiores a 1 t supera las 30000, y alrededor de 140 han sido incluidas en una lista prioritaria y están sujetas a la determinación exhaustiva del riesgo, que realizan las autoridades de los Estados Miembros con arreglo al *Reglamento 793/93*. En dicha lista se encuentran incluidos el DecaBDE (bis(pentabromofenil) éter) y el OctaBDE (difenil éter, derivado octabromado), según el *Reglamento (CE) N° 1179/94*; y el pentaBDE (difenil éter, derivado pentabromado) según el *Reglamento (CE) N° 2268/95*.

Mediante la *Directiva 76/769/CEE*, se establecen las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros para limitar la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos. En la vigésimo cuarta modificación de esta directiva (*Directiva 2003/11/CE*) se prohíbe para el penta- y octa-BDE la comercialización o empleo como sustancia o componente de sustancias o preparados en concentraciones superiores al 0.1% en masa; así como la comercialización de artículos que contengan, ellos mismos o piezas pirorretardantes de ellos, esta sustancia en concentraciones superiores al 0.1% en masa (hasta el 31 de marzo de 2006, en base a la *Directiva 2004/98/CE*, se permite el uso de PentaBDE en la fabricación de sistemas de evacuación de emergencia de aeronaves).

En esta misma línea de prohibición se encuentra la *Directiva 2002/96/CE* sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos listados en el Anexo I de dicha directiva, que prohíbe a partir de julio de 2006 la puesta en el mercado de este tipo de aparatos con concentraciones de PBBs y PBDEs superiores al 0.1% en peso, quedando exento de esta Directiva el DecaBDE por la *Decisión de la Comisión 2005/717/CE*.



El elemento principal de la Estrategia Europea lo constituye la puesta en marcha de un sistema de regulación único denominado REACH (del inglés *Registration, Evaluation, and Authorisation of Chemicals*; Registro, Evaluación y Autorización de Sustancias y Preparados Químicos). El reto que propone la Comisión Europea es que tanto las “sustancias existentes” como las “nuevas” estén sujetas a un sistema único de evaluación y ensayo. El sistema propuesto busca un control de las sustancias químicas, previo al uso, en el que se evalúen los riesgos asociados a la exposición y se identifiquen las medidas necesarias para un manejo y uso seguro. La información deberá acompañar al producto de forma que llegue a todos los usuarios. Estas metas se complementan con el “principio de sustitución”: se pretende garantizar que las sustancias preocupantes se utilicen de tal forma que el riesgo esté controlado o sean sustituidas por otras sustancias que eliminen o reduzcan las incertidumbres respecto a posibles efectos adversos. El sistema REACH está integrado por tres elementos principales:

- Un registro elaborado a partir de la información básica relativa a unas 30.000 sustancias proporcionada por las empresas (obligatorio para todas las sustancias nuevas y existentes producidas en cantidades superiores a 1 t).
- Una evaluación de la información registrada de todas las sustancias producidas en cantidades superiores a 100 t (unas 5.000 sustancias, es decir, el 15% de las registradas). Para los COPs y otras sustancias que presenten características peligrosas, se establece su evaluación obligatoria por las autoridades, aunque se produzcan o importen en cantidades inferiores a 100 t.
- Una autorización de las sustancias que presenten determinadas propiedades peligrosas que susciten gran preocupación, entre ellas los COPs. Se calcula que unas 1.400 sustancias (5% de las sustancias registradas) estarán sujetas a autorización.

Así, el sistema REACH implica una propuesta de Reglamento relativo al Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (ECB) y se modifican la *Directiva 1999/48/CE* y el *Reglamento (CE) 840/2004*. Igualmente, supone una propuesta de Directiva por la que se modificaría la *Directiva 67/548/CEE* del Consejo para adaptarla al Reglamento REACH.

1.2.3.1.2. Directiva 96/61/CE del Consejo de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación (“Directiva IPPC”)

La Directiva tiene por objeto la prevención y reducción integradas de la contaminación procedente de las actividades que figuran en el Anexo I. Dicha Directiva queda modificada por el *Reglamento (CE) N° 166/2006*, relativo a un registro europeo de emisiones y transferencia de contaminantes. Este Reglamento persigue el mismo objetivo que la *Directiva 96/61/CE*, sólo que incluye también a los residuos dentro del plan de control y prevención. En el Anexo I de este Reglamento se incluyen como actividades contaminantes las industrias químicas de fabricación de hidrocarburos halogenados y la de materias químicas de base (polímeros), en las que se podrían incluir las plantas de producción de PBB y PBDEs y las de fabricación de polímeros, que utilicen estos compuestos como retardante de llama, respectivamente. En el Anexo II se listan las sustancias que de superar un valor límite de contaminación, deberían ser notificadas por las empresas a las autoridades. Entre estas sustancias se encuentran los PBDEs (con un umbral de emisión de 1 kg/año al agua y al suelo) y el Hexabromobifenilo (con un umbral de emisión de 0.1 kg/año para cada uno de los compartimentos ambientales), como se muestra en el siguiente recorte del Anexo II de dicho Reglamento:

Figura 7. Recorte de la información referente a los límites de emisión de PBBs y PBDEs recogida en el Anexo II del Reglamento CE 166/2006.

Nº	Número CAS	Contaminante (1)	Umbral de emisiones (columna 1)		
			a la atmósfera (columna 1a) kg/año	al agua (columna 1b) kg/año	al suelo (columna 1c) kg/año
63		Bromodifeniléteres (PBDE) (1 2)	—	1	1
90	36355-1-8	Hexabromobifenilo	0,1	0,1	0,1

(1 2) Masa total de los bromodifeniléteres siguientes: penta-BDE, octa-BDE y deca-BDE

1.2.3.1.3. Medidas para reducir o eliminar las liberaciones derivadas de la producción no intencional

Tiene gran relevancia la *Decisión 2000/479/CE* de 17 de julio de 2000 que, en desarrollo del artículo 15 de la *Directiva 96/61/CE*, establece la realización de un Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (*Registro EPER, European Pollutant Emission Register*) con el fin de inventariar las emisiones procedentes de los complejos industriales incluidos en dicha directiva, y hacer públicos los resultados. Los PBDEs se encuentran entre los 50 contaminantes objeto de inventario.

1.2.3.1.4. Legislación comunitaria referida a la presencia de residuos COPs en las aguas

En la *Directiva 2000/60/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, en el Anexo X de dicha Directiva se listan las sustancias o grupos de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, entre los que se encuentra los difeniléteres bromados, así como se muestra en el siguiente recorte de dicho Anexo.

Figura 8. Recorte del Anexo X de la Directiva 2000/60/CE en donde se listan las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

Número	Nº CAS	Nº UE	Nombre de la sustancia prioritaria	Identificada como sustancia peligrosa prioritaria
(5)	no aplicable	no aplicable	Difeniléteres bromados(**)	X (***)

(**) Estos grupos de sustancias incluyen normalmente un número considerable de distintos compuestos. En la actualidad no es posible establecer parámetros indicativos apropiados.

(***) Sólo pentabromodifeniléter (Nº CAS 32534-81-9)

Finalmente, es en la Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo *COM(2006) 397 final*, donde se fijan las normas de calidad ambiental expresada como valor medio anual (CMA). De los Difeniléteres bromados incluidos en el Anexo X de la *Directiva 2000/60/CE*, sólo se establece norma de calidad medioambiental para el pen-

tabromodifenil éter, con valores CMA de 0.5 ng/l y 0.2 ng/l para aguas superficiales continentales y otras aguas superficiales, respectivamente. La información aquí referida se muestra a continuación en forma de recorte del Anexo I de dicha Propuesta de Directiva.

Figura 9. Recorte del Anexo I de la Propuesta de la Directiva COM(2006) 397 final sobre la información referente a PBDEs.

MA: media anual;

CMA: concentración máxima admisible.

Unidad: [$\mu\text{g/l}$].

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Nº	Nombre de la sustancia	Nº CAS	NCA-MA ²¹ Aguas superficiales continentales	NCA-MA ²¹ Otras aguas superficiales	NCA-CMA ²² Aguas superficiales continentales	NCA-CMA ²² Otras aguas superficiales
(5)	Pentabromodifeniléter ²³	32534-81-9	0,0005	0,0002	<i>no aplicable</i>	<i>no aplicable</i>

(23) Por lo que respecta al grupo de sustancias prioritarias incluidas en los bromodifeniléteres (nº 5) que figuran en la Decisión 245/2001/CE, se establece una NCA sólo para el bromodifeniléter.

1.2.3.1.5. Disposiciones comunitarias referidas a la presencia de COPs en la atmósfera: incineración de residuos que generan contaminantes orgánicos persistentes

Varios instrumentos comunitarios regulaban hasta el año 2000 la incineración de residuos. La aprobación de la *Directiva 2000/76/CE*, de Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre, pone fin al régimen dual existente en la incineración de residuos según los residuos tuvieran o no la consideración de peligrosos.

La *Directiva 2000/76/CE*, que regula las instalaciones de incineración y coincineración, tiene por objeto reducir los posibles efectos negativos para el medio ambiente, especialmente la contaminación causada por las emisiones a la atmósfera, al suelo y las aguas superficiales y subterráneas, así como los riesgos para la salud humana derivados de la incineración y coincineración de residuos.

1.2.3.1.6. Transporte internacional de residuos que contengan o estén contaminados con sustancias COPs

La vigilancia y el control de los traslados de residuos en el interior, a la salida y a la entrada de la Unión Europea está regulado por el *Reglamento (CEE) 259/93*. Este Reglamento es de aplicación a los residuos que contengan, o estén constituidos o contaminados por COPs.

1.2.3.1.7. Legislación relativa a los lodos de depuradora para uso agrícola

La *Directiva del Consejo 86/278/CEE*, de 12 de junio de 1986, (traspuesta en el ordenamiento jurídico nacional en el *Real Decreto 1310/1990*, de 29 de octubre) por el que se regula la Utilización de los Lodos de Depuración en el Sector Agrario establece valores límite de concentración de metales pesados en los lodos destinados a su utilización



agraria pero no incorpora ninguna limitación de otras sustancias, como los contaminantes orgánicos persistentes. En este sentido, existe un cuarto borrador del "Working Document on Sludge" de 30 de abril de 2003, en el que se proponen valores máximos para algunos compuestos orgánicos (PAHs, PCBs, PCDD/Fs, LAS y NPE), pero no para PBDEs.

1.2.3.1.8. Tratamiento de los residuos contaminados

En relación con la *Directiva 2002/95/CE* sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos, el Parlamento Europeo y del Consejo crea la *Directiva 2002/96/CE* sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Esta Directiva tiene como objetivo prevenir la generación de este tipo de residuos (RAEE), la reutilización, el reciclado y otras formas de valorización de dichos residuos, a fin de reducir su eliminación. Asimismo se pretende mejorar el comportamiento medioambiental de todos los agentes que intervienen en el ciclo de vida de los aparatos eléctricos y electrónicos, por ejemplo, los productores, distribuidores y consumidores, y, en particular, de aquellos agentes directamente implicados en el tratamiento de los residuos derivados de estos aparatos.

1.2.4. ÁMBITO NACIONAL

La normativa estatal sobre COPs más importante emana de la transposición de las Directivas Europeas. No obstante, hay otras disposiciones legislativas en vigor relevantes en la gestión de COPs, en particular, el *Real Decreto 9/2005* por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Aunque ni PBBs, ni PBDEs aparecen en el Anexo V, donde se listan los contaminantes y los niveles genéricos de referencia para la protección de la salud humana en función del uso del suelo, los PBDEs sí aparecen recogidos en el Anexo VI de dicho Real Decreto, en el que se listan los contaminantes genéricos de referencia para la protección de los ecosistemas. Los valores fijados pueden consultarse en el siguiente recorte de dicha lista:

Figura 10. Recorte del Anexo VI del Real Decreto 9/2005 por el que se crean los parámetros de referencia para la protección de los ecosistemas.

Listado de contaminantes y niveles genéricos de referencia para protección de los ecosistemas

Protección de los ecosistemas

Sustancia	Número CAS	Orga- nismos del suelo	Orga- nismos acuáticos	Verte- brados terrestres
		(mg/kg peso seco)		
Decabromofenil éter.	1163-19-5	0,32	2,66	59,7
Pentabromo difenil éter.	32534-81-9		5,18	0,01*
Octabromo difenil éter.	32536-52-0		0,51	0,24

La *Directiva 96/61/CE* del Consejo de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación ("Directiva IPPC"), queda transpuesta en la *Ley 16/2002* de prevención y control integrados de la contaminación.

La *Directiva 23/11/CEE* sobre las restricciones de uso y comercialización de PentaBDE y OctaBDE, queda transpuesta en la *Orden Presidencial 473/2004*.

Las *Directivas 2002/95/CE* y *2002/96/CE* relativas a los residuos y la prohibición de determinadas sustancias en aparatos eléctricos y electrónicos se transpone en el *Real Decreto 208/2005*, sin ninguna exención de uso ni para PBBs ni para PBDEs. El Real Decreto incorpora la creación de una lista de productores de aparatos eléctricos y electrónicos.

1.2.5. CONCLUSIONES GENERALES

En resumen, y teniendo en cuenta los Reglamentos (CEE) y las disposiciones legales estatales, el panorama legal de los retardantes de llama bromados en España es el siguiente:

- El HexaBB queda prohibido en su producción intencional, comercialización y uso y el Estado debe mandar inventarios sobre los mismos a la Comisión Europea (Reglamento 850/2004). Si se superara la emisión de 0.1 kg/año al aire, agua o suelo en alguna actividad industrial, la empresa emisora debería informar a las autoridades (Reglamento 166/2006).
- Está prohibida la utilización de todos los PBBs en la fabricación de aparatos eléctricos y electrónicos (Directivas 2002/95/CE y 2002/96/CE).
- En lo referente a los PBDEs, no se podrán fabricar ni comercializar sustancias o preparados que contengan concentraciones de Penta y OctaBDE superiores al 0.1% en peso (Orden presidencial 473/2004), ni siquiera en aparatos eléctricos y electrónicos (Directivas 2002/95/CE y 2002/96/CE).
- En el tema de calidad medioambiental, no se podrá superar el valor de 0.5 ng/L y 0.2 ng/L de pentabromodifenil éter (Directiva 2000/60/CE), como valor medio anual, en las aguas superficiales. La emisión al agua o al aire de más de 1 kg de PBDE (como suma de Penta, Octa y DecaBDE) en cualquier actividad industrial será motivo de aviso a las autoridades por parte de la empresa emisora. Por último, los PBDEs han sido elegidos como contaminantes de referencia para asegurar la protección de los ecosistemas (Real Decreto 9/2005), y se han fijado valores límites de Deca, Octa y PentaBDE para los organismos del suelo, los acuáticos y los vertebrados terrestres.

1.3. CANTIDADES CONSUMIDAS DE LAS SUSTANCIAS

1.3.1. INTRODUCCIÓN

En este apartado del documento se van a recoger los datos encontrados del consumo de las distintas mezclas comerciales. En la aplicación como retardantes de llama en materiales plásticos, que como se ha comentado anteriormente es el principal destino de los PBBs y PBDEs, el consumo puede producirse en tres momentos distintos de la vida del plástico:

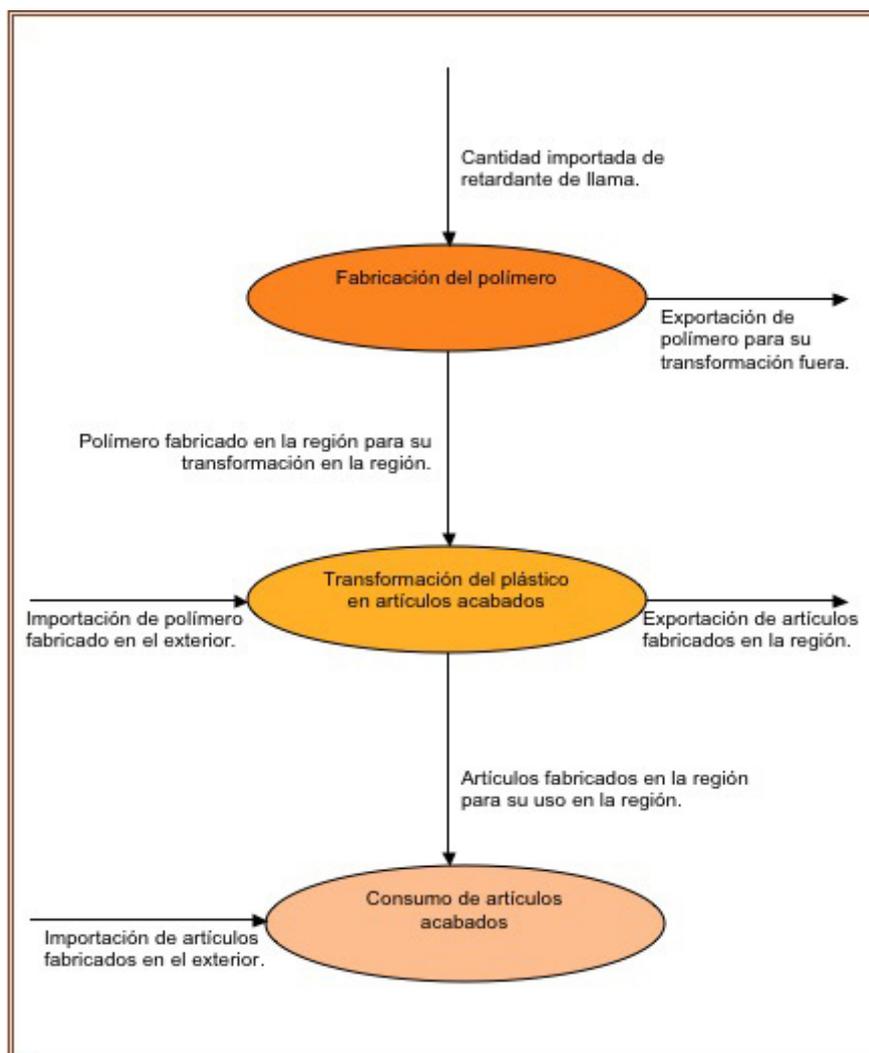
- Consumo de retardante de llama en la fabricación del polímero, por ejemplo en la producción de ABS o HIPS (En el caso del PUR, cuyas materias primas son el isocianato y los polioles, el retardante de llama se añade en una fase posterior).
- Consumo por parte de la industria transformadora de material plástico tratado con este tipo de ignífugantes. En esta etapa se encuentran, por ejemplo, los fabricantes de carcasas de TV o de ordenador o los fabricantes de espuma de poliuretano, así como los transformadores de la misma (p. e.: la industria del mueble).
- La última etapa es la adquisición, por parte de los consumidores, de artículos acabados (TV, ordenadores, sillones, coches...) que contengan partes plásticas tratadas con PBB o PBDE.

Así, para poder estimar las cantidades de estos compuestos que hay presentes en una región no productora de retardantes de llama bromados, sería necesario conocer los siguientes aspectos relacionados con el consumo de las sustancias:

- Cantidad importada para la producción de polímeros de base en la región.
- Cantidad de polímero tratado con PBB o PBDE exportada.
- Cantidad de polímero tratado, no producido en la región, que se importa para su transformación dentro de la misma en artículos acabados.
- Y por último, la cantidad importada de artículos acabados que contienen este retardante de llama fabricados fuera de la región.

Para ayudar a comprender lo expuesto en el párrafo anterior, se ha realizado el siguiente esquema, en el que se representan las entradas y salidas de los retardantes de llama asociados con materiales plásticos en el mercado de una región.

Figura 11. Esquema de los momentos en los que se producen entradas y salidas de retardantes de llama asociados con plásticos en el mercado de una región.





Como puede observarse en el esquema de la Figura 11, son muchos los aspectos que hay que tener en cuenta para estimar las cantidades consumidas y por tanto la cantidad de estas sustancias que hay presente en una región en forma de artículos acabados.

Para poder cubrir algunos de los aspectos referentes al mercado de los retardantes de llama se han desarrollado las siguientes vías de investigación:

1ª vía: Consulta de otros inventarios.

2ª vía: Consulta de las partidas arancelarias.

3ª vía: Consulta de los sectores que han podido utilizar estas sustancias.

4ª vía: Consulta de las empresas distribuidoras de aditivos químicos entre los que se encuentran los retardantes de llama.

5ª vía: Consulta del mercado de los plásticos.

A continuación se va resumir en qué consiste cada una de las líneas de trabajo, así como sus finalidades y limitaciones.

1.3.1.1. 1ª VÍA. CONSULTA DE OTROS INVENTARIOS

En esta opción se recogen todos los datos referentes a cantidades de producción y usos de las sustancias. La totalidad de los inventarios encontrados pertenece a estudios realizados por organizaciones de distinta índole y organismos públicos. Estos inventarios recogen datos suministrados por asociaciones relacionadas con los retardantes de llama, como son *EBFRIP* (de sus siglas en inglés, *European Brominated Flame Retardants Industry Panel*) y *BSEF* (*Bromine Science Environmental Forum*).

Los valores recogidos en estos inventarios pueden considerarse bastante realistas, ya que han sido editados por los fabricantes de retardantes de llama. Además, estos datos reflejan no sólo la cantidad de estas sustancias que se ha utilizado en la producción de cada zona, sino también las cantidades totales que han quedado incluidas en los artículos acabados.

La limitación que presenta esta vía es que las cantidades reflejadas en los inventarios son globales (a nivel mundial o Europeo), y existen muy pocos datos detallados por zonas.

1.3.1.2. 2ª VÍA. CONSULTA DE LAS PARTIDAS ARANCELARIAS

Lo que se pretende conseguir con esta vía es hacer un seguimiento de las cantidades de importación o exportación de las sustancias objeto de estudio. Estas operaciones deben ser notificadas, y queda constancia de ellas en la Oficina de Aduanas. Las cantidades exportadas o importadas se agrupan en partidas codificadas (código TARIC) según el producto del que se trate. El *Departamento de Estadísticas de Comercio Exterior* edita anualmente un texto que se conoce por *Informe de Comercio Exterior*, donde se recogen las cantidades exportadas e importadas de cada una de las partidas, así como el país destino u origen de la transacción.

Además de estos informes, que se encuentran completos en la *Biblioteca del Ministerio de Economía y Hacienda*, la *Agencia Tributaria* permite la consulta de estos datos desde su portal en Internet a partir de 1995. También existe una *Base de Datos de Comercio Exterior* donde se puede obtener información más detallada de estas operaciones, como por ejemplo el nombre de algunas de las empresas importadoras o exportadoras (sólo de las que autorizan la aparición de su nombre), así como las provincias destino u origen desde el año 2000.

Las limitaciones que presenta esta vía es que, en ocasiones, las partidas agrupan a más de un producto y por tanto hay que realizar estimaciones sobre las cantidades reflejadas en dichas partidas. Otro problema que plantea la con-



sulta de estos datos es que la codificación de las partidas ha variado a lo largo del tiempo según las necesidades que planteaba la situación de mercado, por lo tanto es difícil seguirle la pista.

La finalidad de esta vía es obtener los datos de consumo en España para su uso en la industria. Por medio de las partidas arancelarias es imposible saber cuántos artículos se han importado o exportado con este tipo de retardantes de llama, por tanto, mediante esta vía, sólo se consiguen los datos de consumo para la producción de polímeros en España, y no en artículos acabados. Los datos obtenidos mediante esta vía servirán también para corroborar los valores obtenidos por otras vías (p.ej. la 1ª vía).

1.3.1.3. 3ª VÍA. CONSULTA A LAS EMPRESAS DE LOS SECTORES QUE HAN PODIDO UTILIZAR ESTA SUSTANCIA

En esta tercera vía se investigarán los sectores que hayan podido utilizar en su proceso de producción estas sustancias. El estudio de los sectores se basará en las siguientes consultas:

- Búsqueda de las empresas más importantes o representativas del sector.
- Consulta de las mismas sobre el uso de retardantes de llama a lo largo de su producción, haciendo especial hincapié en las sustancias objeto de estudio.

Con estos datos se persigue contrastar los valores obtenidos por la vía anterior, además de conocer cuáles han podido ser en España las fuentes puntuales de emisión de estos contaminantes. Si se cumpliesen todos los objetivos propuestos en esta vía, comparando los datos de importación de la 2ª vía, con los datos de consumo de los sectores industriales, se podría detectar si las sustancias no sólo se utilizaron en los sectores estudiados, sino en otros que en un principio no aparecían reflejados en la bibliografía.

Entre las limitaciones que presenta esta vía está la misma que la de la 2ª, y es que aunque se completen con éxito todos los objetivos marcados sólo se tiene hecha una parte del inventario, la de conocer las cantidades utilizadas en la producción en España, pero no las cantidades que han entrado en los artículos terminados.

1.3.1.4. 4ª VÍA. CONSULTA A LAS EMPRESAS ENCARGADAS DE COMERCIALIZAR LOS RETARDANTES DE LLAMA EN ESPAÑA

En ocasiones, las empresas no compran directamente el producto al fabricante, sino que utilizan a intermediarios que lo distribuyen por toda la geografía. Las empresas suministradoras de retardantes de llama consultadas son las que aparecen en la base de datos del *Centro Español del Plástico*. Con la información obtenida con esta vía, pasa lo mismo que con las anteriores, sirve para comprobar que estas sustancias se han utilizado y comercializado en España, pero sólo nos dan una idea parcial del uso en la producción nacional, no en el número de artículos acabados en los que está presente.

1.3.1.5. 5ª VÍA. CONSULTA DEL MERCADO DE LOS PLÁSTICOS

El Centro Español del Plástico edita anualmente una publicación titulada "*EL SECTOR DE LOS PLÁSTICOS: ESTADÍSTICAS, SITUACIÓN Y PERSPECTIVAS*", en la que se recogen datos sobre la producción y la transformación de las principales materias plásticas así como de los sectores que las utilizan. Mediante esta vía se recopilarán e interpretarán los datos más relevantes de los sectores del plástico relacionados con los retardantes de llama objeto de este estudio.



El objetivo de esta vía es conseguir una estimación de la cantidad de artículos terminados con los retardantes de llama bromados del estudio, presentes en España. En cuanto a las limitaciones, la más importante de esta vía es que la información referente a los datos de mercado de los plásticos no es suficiente para estimar las cantidades presentes en artículos terminados. Esta información habría que combinarla con la referente a los datos de mercado de los artículos terminados.

En los sucesivos apartados se recogen los resultados obtenidos mediante las 5 vías propuestas.

1.3.2. 1ª VÍA. CONSULTA DE OTROS INVENTARIOS

Como ya se explicó en el Apartado 1.3.1.1, la mayoría de los inventarios encontrados pertenecen a instituciones públicas de distinta índole. A continuación se recogen los datos obtenidos de cada una de ellas.

1.3.2.1. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD

La OMS, junto con la UNEP y OIT (*Organización Internacional del Trabajo*), establecieron en 1980 el *Programa Internacional de Seguridad Química (IPCS)*, de sus siglas en inglés, cuyo objetivo es el de establecer una base científica para el uso seguro de las sustancias químicas. Para ello, se han elaborado una serie de artículos denominados *Criterios de Salud Medioambiental (EHC)* de sus siglas en inglés donde se recogen algunos datos relevantes sobre algunas sustancias. Ambas familias de retardantes de llama bromados, PBBs y PBDEs han sido estudiadas por esta organización y la información referente a sendos estudios se encuentra en los artículos *EHC 152* y *EHC 162*, respectivamente.

En el artículo *EHC 152* referente a los polibromobifenilos (PBBs) se recoge la siguiente información acerca de la producción y el consumo de los mismos.

- Producción de PBBs en EEUU durante los años 1970-1976, que se muestra a continuación:

Tabla 15. Cantidades estimadas (toneladas) de PBBs producidas en EEUU durante el periodo 1970-76.

	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1970-76
HBB	9.5	84.2	1011	1770	2221	0	0	5369
Octa y DecaBB	14.1	14.1	14.6	163	48	77.3	366	702
Total PBBs	23.6	98.3	1025	1933	2269	77.3	366	6071

Los años recogidos en la tabla anterior engloban prácticamente todo el periodo de producción de PBBs en EEUU, ya que, según lo expuesto en el Apartado 1.1.3.2, ésta cesó en 1978, y no hay constancia de que se hayan vuelto a fabricar después.

- Otro dato importante con respecto a los PBBs, que aparece en este artículo, es que la cantidad de PBBs producida en los EEUU a partir del año 75, se exporta principalmente a Europa, y no hay constancia de que se realizaran importaciones de PBBs en EEUU durante este periodo.
- No aparecen datos sobre la producción de PBBs en Europa, excepto para el caso de la mezcla de DecaBB Adine 0102, fabricada por Atofina en Francia. En el texto se recoge un valor de producción para 1988 de 200 toneladas/año que habrían sido comercializadas en Francia, España, Gran Bretaña y Países Bajos.



En referencia con los PBDEs (*EHC 162*), la información más relevante referente a la producción y consumo de los mismos es:

- Cantidades totales de PBDEs producidas e importadas en la CEE durante el periodo 1986-89:

Tabla 16. Cantidades (toneladas) producidas e importadas de PBDEs en la CEE (1986-89).

	1986	1987	1988	1989
Producción	4276	3624	4066	3843
Importación	4310	3492	4955	7103
Total	8586	7116	9021	10946

- La producción mundial de PBDEs a finales de los 80, principios de los 90, es 40000 toneladas, que se reparte en 30000 toneladas de DecaBDE, 60000 toneladas de OctaBDE y 4000 toneladas de PentaBDE. Es decir, se puede admitir que en dichos años la cuota de mercado para el DecaBDE, OctaBDE y PentaBDE, con respecto al total de PBDEs, era del 75%, 15% y 10%, respectivamente.
- En el artículo también se recoge el consumo de PBDEs de algunos países pertenecientes a la UE para el periodo descrito anteriormente. Las cifras que aparecen son las siguientes:

Tabla 17. Cantidades de PBDEs consumidas por algunos países europeos durante el periodo del final de los 80 - principio de los 90.

País	Cantidades (toneladas/año)
Alemania	3000-5000
Suecia	1400-2000
Países Bajos	2500-3700
Gran Bretaña	> 2000

1.3.2.2. DEPARTAMENTO REGIONAL DE TRANSPORTE Y MEDIO AMBIENTE DEL REINO UNIDO ((DETR, DE SUS SIGLAS EN INGLÉS)

En el año 2000, la institución inglesa citada editó un documento titulado *“Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks of Pentabromodiphenyl Ether”* cuya finalidad era reducir el riesgo derivado de la utilización del PentaBDE en la producción de espuma de poliuretano.

En el documento aparecen algunos datos relevantes referentes al mercado de PBDEs:

- El mercado europeo de los polibromodifenil éteres en 1994 se estructura según los valores recogidos en la siguiente tabla.

Tabla 18. Usos de los Polibromodifenil éteres en la UE en 1994. Cantidades en toneladas.

Producto	Uso en la UE	Importado en productos	Uso total	% del mercado en la UE
Penta-BDE	300	800	1100	9.3
Octa-BDE	—	—	2550	21.5
Deca-BDE	—	—	8210	69.2
Total	—	—	11860	100



- Otro dato importante recogido en este texto es el de la cuota de mercado referente al uso en la producción de polibromodifenil éteres de algunos países de la UE en 1995, entre los que se encuentra España. La fuente de estos datos, recogidos en el documento, es el estudio de mercado de retardantes de llama realizado por la consultoría IAL Consultants. Los valores se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 19. Consumo (sólo uso en la producción) de polibromodifenil éteres en Europa en 1995.

Estado	Consumo (t)	% del consumo total
Bélgica	1600	20.0
Francia	2500	31.3
Alemania	1000	12.5
Reino Unido	1000	12.5
Italia	1500	18.8
Países Bajos	—	
Países Escandinavos	—	
España/Portugal	300	3.8
Otros países	100	1.3
TOTAL	8000	100

- Un dato importante para España recogido en este trabajo es el siguiente: “El uso de PentaBDE en la producción de espumas de poliuretano para la industria del automóvil ha cesado recientemente en Italia, y no se ha usado en España, Alemania, Francia y Países Bajos”.
- Por último aparece un dato referente al uso de pentaBDE en la producción de espuma de poliuretano para productos tapizados. En el texto se recoge un dato editado por EUROPUR (Asociación Europea de Industrias del Poliuretano) que afirma que en 1998 de las 390000 toneladas de espuma flexible de poliuretano producidas en Europa, sólo alrededor del 0.02% contiene pentaBDE. Asumiendo que la concentración de este aditivo en la espuma suele ser del 10% en peso, se estima una cantidad de 8 t para este uso en 1998. En relación con este uso, se cita que aproximadamente el 50% del PentaBDE consumido en Europa se da en Gran Bretaña debido a la normativa tan exigente en materia de inflamabilidad de materiales en el hogar.

1.3.2.3. OSPAR COMISSION

La OSPAR en el documento titulado “*Certain Brominated Flame Retardants*” recoge datos referentes tanto a PBBs como a PBDE.

- En referencia a los PBBs en el documento se indica que la producción de DecaBB en Francia cesó en septiembre de 2000, y que hasta entonces la producción era aproximadamente de 1000 toneladas/año. En el texto también se indica que el uso de este PBB se prolongará hasta que se agoten las existencias.
- Con respecto a los PBDEs el texto recoge las cantidades demandadas por el mercado europeo para la producción de materias primas. Estas cantidades se recogen junto con las homólogas en los mercados de América y Asia:

Tabla 20. Demanda de PBDEs por mercados en 1999. Cantidades en toneladas.

Producto	Europa	América	Asia	Total
DecaBDE	7500	24300	23000	54800
OctaBDE	450	1375	2000	3825
PentaBDE	210	8290	—	8500

1.3.2.4. US ASTDR

La US ASTDR es la *Agencia Estadounidense para el Registro de Enfermedades y Sustancias Tóxicas*. Este organismo tiene editados una serie de perfiles de riesgos entre los que se encuentra uno referente a los polibromodifenil éteres y a los polibromobifenilos titulado "*PBBs and PBDEs*". En él se recogen los siguientes valores de demanda de PBDEs (sólo uso en la producción) por zonas mundiales en 2001 (editado por *BSEF*).

Tabla 21. Demanda de PBDE por mercados en 2001. Cantidades en toneladas.

Producto	América	Europa	Asia	Resto Mundo	Total
PentaBDE	7100	150	150	100	7500
OctaBDE	1500	610	1500	180	3790
DecaBDE	24500	7600	23000	1050	56100

Los datos referentes a PBBs son los mismos que los recogidos en los documentos descritos anteriormente.

1.3.2.5. AGENCIA EUROPEA DE SUSTANCIAS Y PREPARADOS QUÍMICOS (ECB, EN SUS SIGLAS EN INGLÉS)

La *Agencia Europea de sustancias y preparados químicos* es la fuente de datos y de procedimientos de valoración de sustancias peligrosas. Desde allí se coordinan los programas de valoración de riesgo en la UE que tienen en cuenta tanto a las sustancias existentes como a las nuevas. Las evaluaciones de riesgo del pentaBDE, del OctaBDE y del DecaBDE ya han sido realizadas, y las encargadas de hacerlo han sido los gobiernos del Reino Unido para la primera, Francia y Reino Unido para los otros dos.

En sendos documentos se recoge la siguiente información relevante para cada uno de los PBDEs:

- En el documento referente a la valoración de riesgos del PentaBDE se informa que la cantidad de pentaBDE introducida en Europa como artículos acabados a finales de los 90 es similar a la introducida en esos años para su uso en la producción. Por tanto, el consumo total de PentaBDE en la Unión Europea para los años 1999 y 2001, en base a los datos editados por *BSEF* en los documentos de *OSPAR* y *ASTDR*, fue de 420 y 300 toneladas, respectivamente.
- Con referencia al OctaBDE se indica que la cantidad presente en Europa en artículos acabados durante 1999 era 1350 toneladas. Admitiendo el consumo recogido en la Tabla 20 (450 toneladas), el dato anterior significaría que en ese año entraron en Europa unas 900 toneladas de OctaBDE en artículos acabados.
- La primera referencia al consumo de DecaBDE que aparece en el documento correspondiente a la valoración de riesgos de esta sustancia está relacionado con la cantidad de DecaBDE presente en artículos terminados en Europa en el año 1994 (ver Tabla 18). En el documento se recoge que aproximadamente el 81.7% de esta cantidad se encuentra en polímeros, y el resto se encuentra en artículos textiles. El reparto del DecaBDE para el año 2001 (Tabla 21) entre sus dos usos principales, según este documento es 6375 toneladas en polímeros y 1125 toneladas en textiles. Hay que tener en cuenta a la hora de trabajar con estos datos que las cantidades referentes a 1994 tienen en

cuenta todo el DecaBDE presente en artículos acabados, tanto el consumido en la etapa de producción como el introducido en artículos acabados, sin embargo los valores de consumo dados para 2001, sólo tienen en cuenta las cantidades de DecaBDE consumidas en la producción y no la que entra en artículos acabados.

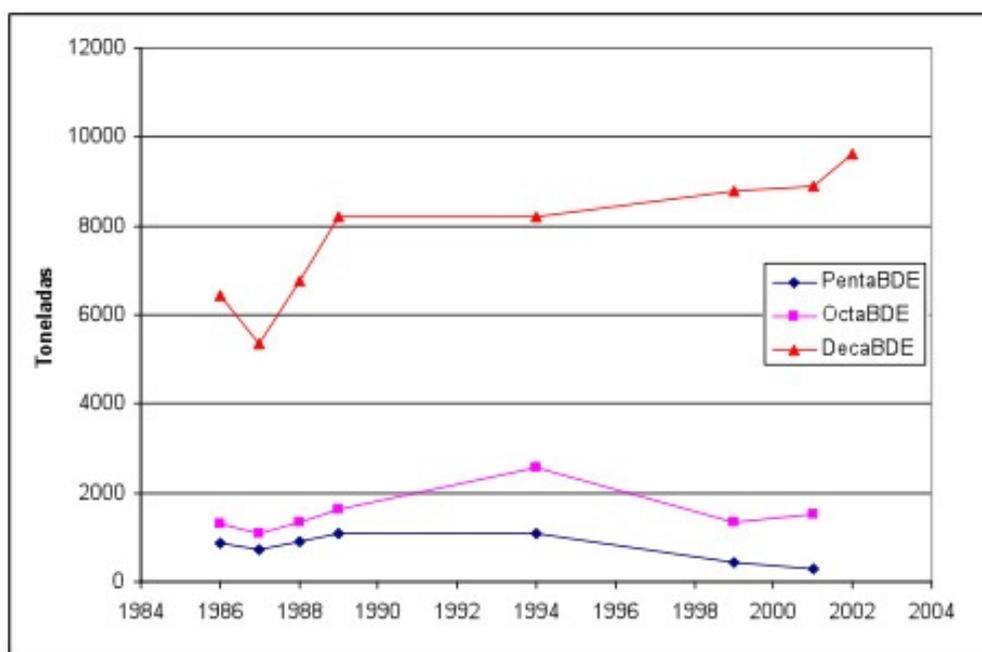
- En mayo de 2004, la *ECB* editó un documento en el que se recogen nuevos datos sobre el mercado del DecaBDE en Europa. En este documento se indica que la cantidad de DecaBDE consumida en Europa en el año 2002 asciende a 8300 toneladas, que se reparten en 5800 y 2500 para los usos en polímeros y en textil, respectivamente. Estos valores serían de consumo en la producción. Además se indica que alrededor de unas 1300 toneladas de DecaBDE entrarían en Europa en artículos acabados (principalmente aparatos eléctricos y electrónicos fabricados en Asia).

1.3.2.6. CONCLUSIONES GENERALES OBTENIDAS POR LA 1ª VÍA

Las conclusiones que se han obtenido mediante la consulta de los datos recogidos en otros inventarios, se indican a continuación:

- No hay constancia de que el HexaBB se consumiera en Europa. Todo apunta a que las cantidades producidas en EEUU (único lugar de producción), reflejadas en la Tabla 15, se utilizaran en EEUU y Canadá. Sin embargo, si es posible que en Europa, y más concretamente en España, se haya introducido HexaBB en forma de artículos terminados fabricados en estos países.
- Con respecto al consumo del resto de PBBs, no existe mucha información al respecto, pero todo apunta a que las cantidades de OctaBB y DecaBB producidas, y por tanto consumidas, son mucho menores que para el HexaBB. Sin embargo, existe un dato importante en uno de los documentos revisados (Apartado 1.3.2.1.1) que señala a España como uno de los consumidores de una mezcla comercial de DecaBB denominada Adine 0102, fabricada en Francia a razón de 200 t/año, al final de los 80, principios de los 90.
- En referencia a la producción y consumo de los PBDEs, con los datos recogidos se ha realizado el siguiente gráfico, en el que aparecen representados las cantidades de los distintos PBDEs puestas en el mercado europeo cada año:

Figura 12. Cantidades de PBDEs presentes en Europa en artículos acabados según datos recogidos en otros documentos.



Para la realización del gráfico se ha supuesto que las cantidades de OctaBDE y DecaBDE que han entrado en Europa en artículos acabados a finales de los años noventa principios de los 2000, son las mismas que las señaladas en el Apartado 1.3.2.1.5 para los años 1999 y 2002, respectivamente.

1.3.3. 2ª VÍA. CONSULTA DE LAS PARTIDAS ARANCELARIAS

Como ya se explicó en el Apartado 1.3.1.2., las importaciones se agrupan en partidas codificadas. Los PBB son hidrocarburos aromáticos bromados, y se engloban dentro de los derivados halogenados de los hidrocarburos. Dentro de esta denominación se encuentran multitud de grupo de sustancias, también codificadas, pero no aparece ningún código específico para PBBs, estaría englobado dentro de "Los demás".

Debido a que la información referente a esta partida es muy general, no se suministrará la información recabada por esta vía para PBBs, por no tener los valores ninguna trascendencia.

Sin embargo, en el caso de los PBDEs los códigos son más específicos. Debido a la codificación existente es conveniente hacer diferenciación entre el PentaBDE, por una parte y el Octa y el DecaBDE por otra.

1.3.3.1. PENTABROMODIFENIL ÉTER

La partida que engloba al pentaBDE es la siguiente:

- 29093031: Éter de pentabromobifenilo, 1,2,4,5-Tetrabromo-3,6- Bispentabromofenoxibenceno

Como se puede observar la partida no sólo incluye al pentabromodifenil éter, sino que también incluye a otra sustancia (1,2,4,5- Tetrabromo-3,6-Bispentabromofenoxibenceno). Se han podido consultar los datos de importación de esta partida a partir de 1995, fecha en la que se crea la partida con el nombre actual. Las cantidades importadas así como los países de origen se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 22. Cantidades importadas en toneladas y países de origen de la partida 29093031 desde el 1995 hasta la actualidad.

	1995	1996-2000	2001	2002	2003	2004	2005
Cantidad	12	—	0.2	48	41.3	120.3	51.8
Países de origen	BE y GB	—	BE	CH	AL, CH e IN	AL,, CH e IN	IN

Según la bibliografía (Apartado 1.1.3.), de los países origen de importación recogidos en la tabla, sólo Gran Bretaña y Bélgica serían países productores en esos años. Por tanto, es lógico pensar que las cantidades señaladas en la Tabla 12 para los años 1995 y 2001, se correspondan con cantidades introducidas de PentaBDE en España para su uso en la producción.

El dato recogido para 1995 puede compararse con el asignado para España en el mismo año por *IAL Consultants* (Apartado 1.3.2.1.2; Tabla 19). Según el estudio de mercado realizado por esta consultoría el consumo de España y Portugal de polibromodifenil éteres sería de 300 t. Admitiendo que las 12 t que aparecen en la Tabla 22 para 1995 son en su totalidad PentaBDE, esto supondría un 4% del mercado de PBDEs en España. Para esos años se señala (Tabla 18) que el consumo de PentaBDE en la producción en Europa son también 300 t, lo que significaría que España representaba el 4% del consumo europeo, lo que se corresponde con el dato asignado por *IAL Consultants*.



La cantidad encontrada para 2001 también podría ser pentabromodifenil éter, ya que para este año el uso a nivel Europeo había disminuido mucho según los valores de consumo recogidos en el Apartado 1.3.2.1.4.

Los datos de importación de esta partida a partir del año 2002, no están relacionados con el pentabromodifenil éter. La primera de las razones que hace pensar esto es que ninguno de los países de origen está recogido en la bibliografía como país productor de PentaBDE (a excepción de China, pero según la información recogida referente a la producción –100 toneladas/año– y al uso –principalmente en China–, que esas cantidades pertenezcan al PentaBDE). Además, a partir de 2000, se puede consultar el nombre de las empresas importadoras. La empresa responsable de la entrada de esta partida está dedicada a la fabricación y comercialización de aceites esenciales. Preguntada la empresa por los datos de importación recogidos en la *Base de Datos de Comercio Exterior*, responde que estas cantidades y países de origen corresponden a importación de óxido de difenilo y que lo que estaba ocurriendo es que tenían mal indicado el código de la partida. Por tanto se puede asegurar que, al menos de una forma legal, no se ha introducido en España PentaBDE para su uso en la producción como mínimo desde 2001.

Por tanto, en base a los años consultados se puede llegar a la conclusión de que el PentaBDE ha sido utilizado en España y que el dato que aportaba IAL Consultants (Tabla 19) sobre el mercado de los polibromodifenil éteres en España para 1995 es bastante realista.

1.3.3.2. OCTABROMODIFENIL ÉTER (OCTABDE) Y DECABROMODIFENIL ÉTER (DECABDE)

Debido a que el OctaBDE y el DecaBDE se agrupan en la siguiente partida, el nombre correcto del apartado es: “Derivados bromados de éteres aromáticos, excluyendo al pentabromodifenil éter, al 1,2,4,5- tetrabromo-3,6- bis-pentabromo fenoxibenceno, así como al 1,2- bis,4,6- tribromofenoxietano destinado a la fabricación de ABS” cuyo código es 29093038. Las cantidades, así como los países de origen de estas importaciones desde el 98 en adelante se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 23. Cantidades y países de origen de las importaciones realizadas en España de la partida 29093038 correspondiente a los retardantes de llama bromados.

	1998	1999	2000	2001	CANTIDAD (T)		2003	2004	2005
					2002				
Alemania			2.1	10.5	1.4	0	13	20.5	
Bélgica	10	29.5	181	181	105.1	132.4	63.6	61	
Dinamarca	1	7.6							
Francia	16.5		2	14.6	0				
Gran Bretaña	23	0.004	7				0		
Italia	0.05								
Países Bajos	82.55	124.5	125.7	65.8	45	86.1	81	40	
Estados Unidos	182.15	161.1	3.9	4	0	0	0		
China		4.4	0.2			26.1	17.5	56,8	
Japón			0	32.2	0				1.6
India						0.2	3.3	0.1	
Hong Kong									3.8
Total	315.25	327.104	322.4	308.1	151.5	244.8	178.4	327.104	

Como se puede observar existe mucha heterogeneidad entre los países importadores de esta partida, aunque hay algunos de ellos, como son Bélgica y Holanda que son fijos todos los años.

Atendiendo a la información recogida en las Tablas 13 y 14, no todos los países son productores de OctaBDE y



DecaBDE. Cabría la posibilidad que estos países fueran simplemente importadores, es decir, se dedicaran al comercio de retardantes de llama, pero la ECB, en su página web ha recogido cuáles son los países productores o importadores de OctaBDE o DecaBDE en Europa (ver Tabla 24) y en esta lista no aparecen países como China y la India.

Tabla 24. Países productores/importadores de OctaBDE y DecaBDE en Europa listados por la ECB.

Compañía	OctaBDE	País	Compañía	DecaBDE	País
Albemarle		Bélgica	Albemarle		Bélgica
Eurobrom B.V.		Países Bajos	Eurobrom B.V.		Países Bajos
Great Lakes Chemical Corp.		EEUU	Great Lakes Chemical Corp.		EEUU
Great Lakes Chemical EUR		Gran Bretaña	Elf Atochem		Francia
			Sylachim Division Sochibo		Francia

Las razones que podrían explicar este hecho son dos. La primera, es que las autoridades de la UE desconocen que estos países son importadores, lo que parece muy poco probable. La segunda, apunta a que las empresas se estuvieran equivocando y estuviesen marcando el código erróneo. Esta última opción, y con la experiencia del PentaBDE, parece la más lógica y se ha investigado con más detalle.

Consultando la lista de empresas Exportadoras/Importadoras y las importaciones hechas por provincias, se encontró una particularidad. Todos los años se producían importaciones desde Huesca y sólo aparece una empresa oscense en la *Lista de Empresas Exportadoras/Importadoras*. El nombre de la empresa es POLIDUX (rama de polímeros de RepsolYPF) y se dedica a la fabricación de ABS y PS. Debido al tipo de actividad desarrollada, es probable que esta empresa fuera consumidora de OctaBDE y DecaBDE. Se contacta telefónicamente con ellos y se les consulta si están consumiendo o han consumido OctaBDE o DecaBDE, a lo que contestan que el retardante de llama que utilizan, tanto en la producción del ABS como del PS, no es ninguno de estos dos, sino el Hexabromociclododecano (HBCD), otro retardante de llama bromado (Ver Figura 1). Este hecho confirma la hipótesis de que las empresas podrían estar marcando el código erróneo.

El siguiente paso fue comprobar si China o la India eran productores de HBCD o incluso también del TBBP-A (Tetra-bromobisfenol-A, ver Figura 1), otro retardante de llama bromado. Una búsqueda a través de Internet dio con el nombre de cuatro empresas que fabrican retardantes de llama bromados en China. Sus nombres y los productos que fabrican son:

- Sandong Ocean Chemical Imp. and Exp. Co. Ltd. (DecaBDE, TBBPA y HBCD).
- Suzlou Industrial Co. Ltd (HBCD).
- Weifgung rule Internacional Co. Ltd. (TBBPA y DecaBDE).
- Jackie Industry Co. Ltd (HBCD).

Cabe destacar que algunas de las compañías chinas productoras de retardantes de llama bromados también fabrican DecaBDE, y por tanto las cantidades importadas desde China podrían corresponder a esta sustancia.

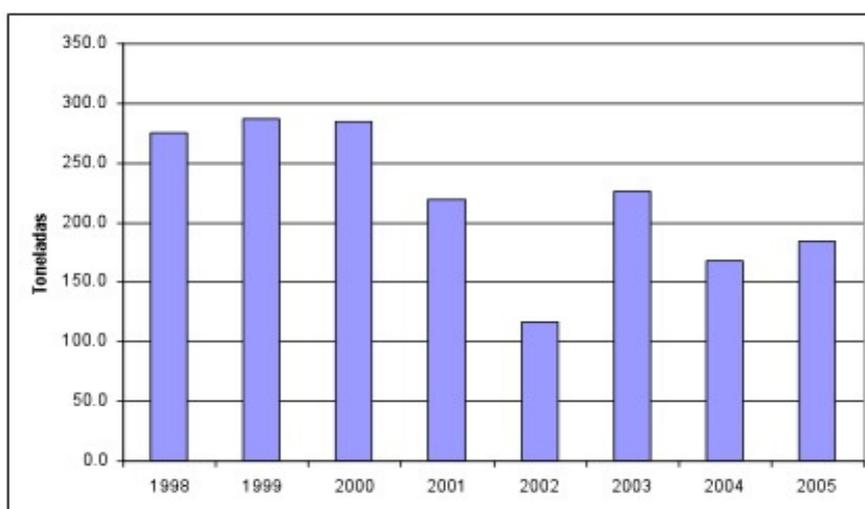
Como consecuencia de lo expuesto anteriormente, en esta fase de la investigación se plantea la duda de si el caso de Huesca es algo aislado, y por tanto retirando las cantidades importadas desde allí, recogidas en la siguiente tabla, se obtienen las cantidades reales importadas de OctaBDE y DecaBDE; o si por el contrario podría ser que las empresas englobaran en esta partida a todos los retardantes de llama bromados.

Tabla 25. Cantidades importadas desde Huesca de la partida 29093038. Cantidades en toneladas.

Año	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Cantidad	40	40	38	88.4	35	18	10	0

Admitiendo que lo ocurrido en Huesca es un caso aislado, se presenta el siguiente perfil de importaciones de la partida 29093038.

Figura 13. Cantidades importadas de la partida 29093038 eliminando las realizadas desde Huesca.



En el periodo estudiado se obtiene que la cantidad media importada de esta partida en España es 220 toneladas/año. Si la cantidad consumida en Europa de OctaBDE y DecaBDE en estos años (1999 y 2001, Tablas 20 y 21 respectivamente) se cifró en unas 8000 toneladas/año, el porcentaje de consumo que España representa del total Europeo es 2.7%. Este valor es inferior al 3.8% recogido en la Tabla 19, por tanto las cantidades recogidas en la Figura 13, podrían representar de una forma bastante realista el consumo de OctaBDE y DecaBDE en España.

El problema que presenta trabajar con estos valores, es que no se puede diferenciar qué cantidades corresponden al OctaBDE y cuáles al DecaBDE, pero en base al hecho de que en 2004 cesó la producción de OctaBDE a nivel mundial y que las cantidades de consumo europeas de DecaBDE son muy superiores a las de OctaBDE (7500 t frente a 610 t para el año 2001, ver Tabla 21), sería lógico pensar que las cantidades importadas de la partida 29093038, representadas en la Figura 13, pertenecen casi en su totalidad a DecaBDE.

1.3.3.3. CONCLUSIONES GENERALES OBTENIDAS POR LA 2ª VÍA

En base a los datos obtenidos mediante la consulta de las *Estadísticas de Comercio Exterior* y por comparación con los datos de consumo europeo obtenidos en la 1ª vía se obtienen las siguientes conclusiones:

- No existen datos suficientes para realizar ninguna afirmación sobre el consumo de PBBs en España.
- El consumo en la primera mitad de los años 90 en España de PentaBDE, es aproximadamente de 12 toneladas/año, y representa un 4% del consumo total europeo, cifrado en 300 t/año (ver Tabla 18). Este dato de consumo está calculado en base a las importaciones de 1995. A partir de este año no hay registrada ninguna importación de PentaBDE hasta 2001, en el que se importan 0.2 toneladas desde Bélgica. Desde entonces y hasta ahora no hay constancia de que se haya vuelto a importar ninguna cantidad, por tanto se puede concluir que el uso de PentaBDE en España está totalmente erradicado.
- En función de los datos de importación de la partida 29093038, se puede concluir que el consumo en España de OctaBDE y DecaBDE en los últimos 10 años asciende a 220 t/año. Este valor supone un 2.7% del consumo europeo, cifrado en unas 8000 t/año. Debido a la prohibición de uso de OctaBDE en la UE a partir de 2003, el

abandono de la producción a nivel mundial en 2004 y a que las cantidades de consumo estimadas para el DecaBDE son unas 12 veces superiores que las de OctaBDE, es lógico pensar que prácticamente todo el consumo es de DecaBDE, y que el OctaBDE ya no se utiliza en España.

- Mediante esta vía se han obtenido unos valores que podrían representar el consumo en la industria de PBDEs en España, pero que no son representativos de las cantidades presentes en artículos terminados.
- Por último, las conclusiones obtenidas en esta vía corroboran, en algunos aspectos, los datos de consumo europeos recogidos en la 1ª.

1.3.4. 3ª VÍA. CONSULTA A LAS EMPRESAS DE LOS SECTORES QUE HAN PODIDO UTILIZAR ESTAS SUSTANCIAS

En este apartado se van a recoger los resultados obtenidos mediante la consulta de las empresas pertenecientes a los sectores que la bibliografía señala como principales consumidores de PBBs y PBDEs.

Estos sectores, y haciendo especial hincapié en los consumidores de PBDEs, son los siguientes:

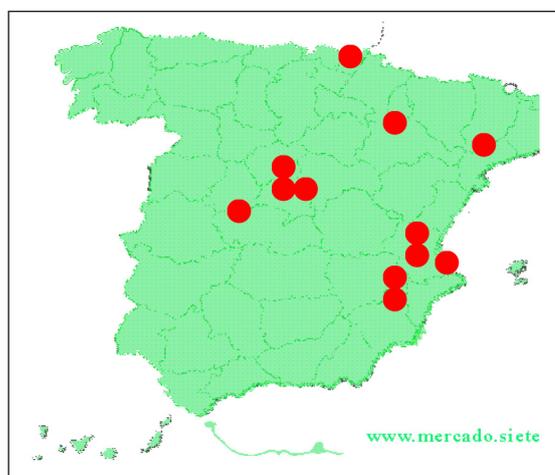
- El sector de la producción de espuma de poliuretano (principal consumidor de PentaBDE).
- El sector de producción de ABS (principal consumidor de OctaBDE).
- El sector de producción de PS (principal consumidor de DecaBDE).

1.3.4.1. CONSULTA A LAS EMPRESAS DEL SECTOR DEL POLIURETANO

Como se ha señalado repetidas veces a lo largo del documento el principal uso del PentaBDE es en la fabricación de espuma de poliuretano flexible. Las principales empresas de fabricación de espuma de poliuretano en España se agrupan en una asociación denominada ASEPUR cuyos miembros y localizaciones se listan en la siguiente tabla:

Tabla 26. Nombre y localización de las empresas que pertenecen a ASEPUR.

Nombre	Localización
ALVAFLEX	Picasent (Valencia)
TORRES ESPIC S.L.	Picasent (Valencia)
ICOA LEVANTE	La Eliana (Valencia)
ESINCA S.L.	Torrejón (Madrid)
ICOA S.A.	Pinto (Madrid)
POLIALCALA S.A.	Pinto (Madrid)
INESPO S.L.	Polinya (Barcelona)
ICOA S.A.	Bilbao
POGOLA POLIURET. S.A.	Epila (Zaragoza)
TEPOL	Seseña (Toledo)
YECFLEX S.A.	Yecla (Murcia)
INTERPLASP	Yecla (Murcia)



Como queda recogido en la Tabla 25, dos de las empresas listadas se encuentran en la Región de Murcia, más concretamente en Yecla.

La consulta a las empresas se ha basado en preguntar si han utilizado en alguna ocasión el retardante de llama PentaBDE; y si lo han hecho, en qué cantidades.

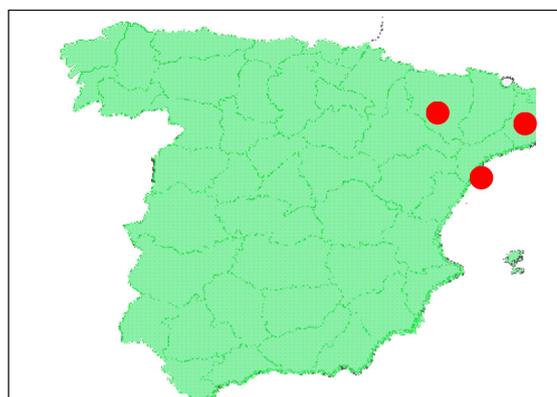
Una de las conclusiones obtenidas de la consulta al sector del poliuretano es que ninguna de las empresas que fabrican espuma de poliuretano flexible en la Región de Murcia ha utilizado PentaBDE como retardante de llama.

1.3.4.2. CONSULTA A LAS EMPRESAS PRODUCTORAS DE ABS

Según la información recogida en la bibliografía, el uso de OctaBDE se asocia con el ABS en aparatos eléctricos y electrónicos. El Centro Español del Plástico en su edición anual "EL SECTOR DE LOS PLÁSTICOS: ESTADÍSTICAS, SITUACIÓN Y PERSPECTIVAS" recoge los datos más relevantes sobre el sector de los plásticos en España, y en él aparecen el nombre de las empresas productoras de ABS en España. El nombre y las localizaciones de las mismas se encuentran recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 27. Nombre y localización de las plantas de producción de ABS en España.

Nombre	Localización
POLIDUX S.A.	Monzó (Huesca)
BAYER HISPANIA COMERCIAL S.A.	Tarragona
ATOFINA ESPAÑA	El Prat de Llobregat (Barcelona)



Como puede observarse no hay muchos productores de ABS en España, de hecho de los tres recogidos en la tabla anterior sólo POLIDUX y BAYER son productores a gran escala, ATOFINA produce PS y puntualmente ABS. De los tres el mayor productor es Bayer Hispania Comercial (Tarragona) con una capacidad de producción de 59000 Tm /año, seguido de POLIDUX, con 23000 Tm / año.

El contacto con POLIDUX se produce por teléfono, y como ya se adelantó en el Apartado 1.3.3.2, preguntados por el retardante de llama que utilizaban en la producción de ABS, responden que tanto para la producción de PS como de ABS se utiliza un retardante de llama bromado, pero ni PBB ni PBDE sino Hexabromociclododecano (HBCD).

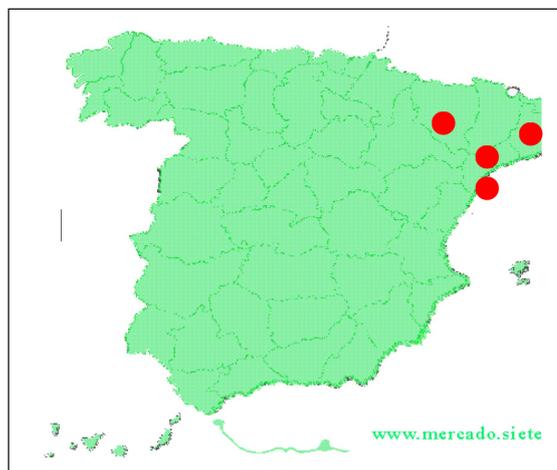
La consulta a BAYER se realizó por correo electrónico. En el correo se le pedía información sobre el retardante de llama que utilizaban en la producción de ABS. A fecha de esta publicación no se ha obtenido respuesta.

1.3.4.3. CONSULTA A LA EMPRESAS DE PRODUCCIÓN DE POLIESTIRENO

El sector de la producción de poliestireno, sobre todo el de alto impacto (HIPS), es el sector al que la bibliografía apunta como principal consumidor de DecaBDE. La producción de PS en España la lideran las siguientes empresas:

Tabla 28. Nombre y localización de las plantas de producción de PS en España.

Nombre	Localización
ATOFINA ESPAÑA	El Prat de Llobregat (Barcelona)
DOW CHEMICAL IBÉRICA, S.A.	Tarragona
BASF ESPAÑOLA S.A.	Tarragona
POLIDUX S.A.	Monzó (Huesca)





Entre todas alcanzan una capacidad de producción de 250000 Tm. La que mayor capacidad de producción tiene es *ATOFINA ESPAÑA* con 100000 Tm/año, seguida por *DOW* y *BASF* con 70000 y 60000 Tm/año, y por último, *POLIDUX* con una producción de 20000 Tm/año. Según la información a la que *LABAQUA* ha tenido acceso, el 31 de diciembre de 2006 cesó la producción de PS por parte de *BASF* en Tarragona, repartiendo la producción entre las plantas de Amberes (Bélgica) y Ludwigsghafen (Alemania). Al no estar incluido el DecaBDE en el contrato del presente inventario las empresas no contestaron a las consultas.

Por consulta de la lista de empresas importadoras y exportadoras de la base de datos de Comercio exterior se localizó una empresa en Barcelona (*PYMAG S.A.*) que fabrica disoluciones para ignifugación de textiles. Mediante contacto telefónico la empresa afirmó que uno de los productos que fabrican contiene DecaBDE y que el consumo de este compuesto oscilaba entre 4 y 7 toneladas/año. Otro dato que apuntó *PYMAG* fue que prácticamente todo el producto fabricado se exporta para su utilización fuera.

1.3.4.4. CONCLUSIONES GENERALES OBTENIDAS POR LA 3ª VÍA

A la vista de los resultados obtenidos de la consulta de los tres sectores del plástico estudiados, puede concluirse que los objetivos que se marcaron antes de comenzar el desarrollo de esta 3ª vía se han cumplido parcialmente.

Ninguna de las empresas consultadas ha informado del uso de alguno de los retardantes de llama objeto del inventario. Sin embargo sí puede crearse una lista con el nombre y la localización de las empresas que no han negado el uso de estas sustancias o no han contestado a la consulta. Esta lista se muestra a continuación:

Tabla 29. Lista de las empresas del sector plástico que podrían haber utilizado algún PBDE en su producción.

Producto	Empresa	Localización
PentaBDE	ICOA	Pinto (Madrid), Vizcaya (Bilbao) y La Eliana (Valencia)
	INESPO	Polinya (Barcelona)
	TORRES ESPIC	Picassent (Valencia)
	PAGOLA POLIURET.	Epila (Zaragoza)
OctaBDE	BAYER HISPANIA	Tarragona
	ATOFINA ESPAÑA	El Pla de Llobregat (Barcelona)
DecaBDE	ATOFINA ESPAÑA	El Pla de Llobregat (Barcelona)
	DOW CHEMICAL IB.	Tarragona
	BASF ESPAÑA	Tarragona

Aunque no se han obtenido cantidades de consumo, se han identificado las zonas potencialmente contaminadas, que será de gran ayuda a la hora de interpretar los resultados de algunos estudios realizados en España sobre la presencia de retardantes de llama bromados.

1.3.5. 4ª VÍA. CONSULTA A LAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE RETARDANTES DE LLAMA

Como se indicó en el Apartado 1.3.1.4., el nombre de estas empresas se ha obtenido de la base de datos del *Centro Español del Plástico*. La consulta realizada a este tipo de empresas fue sobre si habían comercializado en alguna ocasión con PBBs y PBDEs, en cuántas cantidades y cuál era la actividad de la empresa destinataria del producto. Las empresas consultadas y el resultado de la consulta se han resumido en la siguiente tabla:

Tabla 30. Nombre y resultado de la consulta de las empresas que comercian con retardantes de llama.

NOMBRE EMPRESA	CONSULTA
QUIMIDROGA	Afirman haber comercializado BFR*
SAFIC ALCÁN S.A.	
VACOL	Comercializan FR en base fosforada.
TRIBASE S.L.	No han comercializado BFRs
SUPRESTA	No han comercializado BFRs
IQAP COLORPOINT S.A.	Han utilizado DecaBDE, pero ni Octa ni PentaBDE
POLYMERAND S.A.	No comercializan retardantes de llama
QUIMIGRANEL S.A.	No han comercializado BFRs, pero apuntan a Quimidroga
IMPEX QUÍMICA S.A.	No han comercializado BFRs
COLOR Y COMP. QUÍMICOS	
IB. INDUSTRIAS QUÍMICAS	No han comercializado BFRs
BRENNTAG QUÍMICA S.A.	

* Retardantes de llama bromados, del inglés Brominated Flame Retardants.

Ninguna de las empresas ha aportado cantidades ni ha señalado la Región de Murcia como mercado de destino.

1.3.6. 5ª VÍA. CONSULTA DE LOS DATOS DEL MERCADO DEL PLÁSTICO

Como ya se adelantó, el *Centro Español del Plástico* edita anualmente la publicación "EL SECTOR DE LOS PLÁSTICOS: ESTADÍSTICAS, SITUACIÓN Y PERSPECTIVAS", en el que se recogen datos sobre el mercado de los principales plásticos en España. La información que se recoge hace referencia tanto a la producción como a la transformación de los plásticos, así como a los principales sectores consumidores de estas materias.

Los tipos de plásticos que se han estudiado son el poliuretano, el ABS y el Poliestireno.

1.3.6.1. ESTUDIO DE MERCADO ORIENTATIVO DEL SECTOR DEL POLIURETANO

En numerosas ocasiones a lo largo del desarrollo del documento, se ha señalado que la principal aplicación del PentaBDE es la producción de espuma de poliuretano. En el Apartado 1.3.1 ya se dijo que el PentaBDE no se añadía en la producción de los polímeros base (polioles e isocianatos), sino en una fase posterior en la que se crea la espuma de poliuretano.

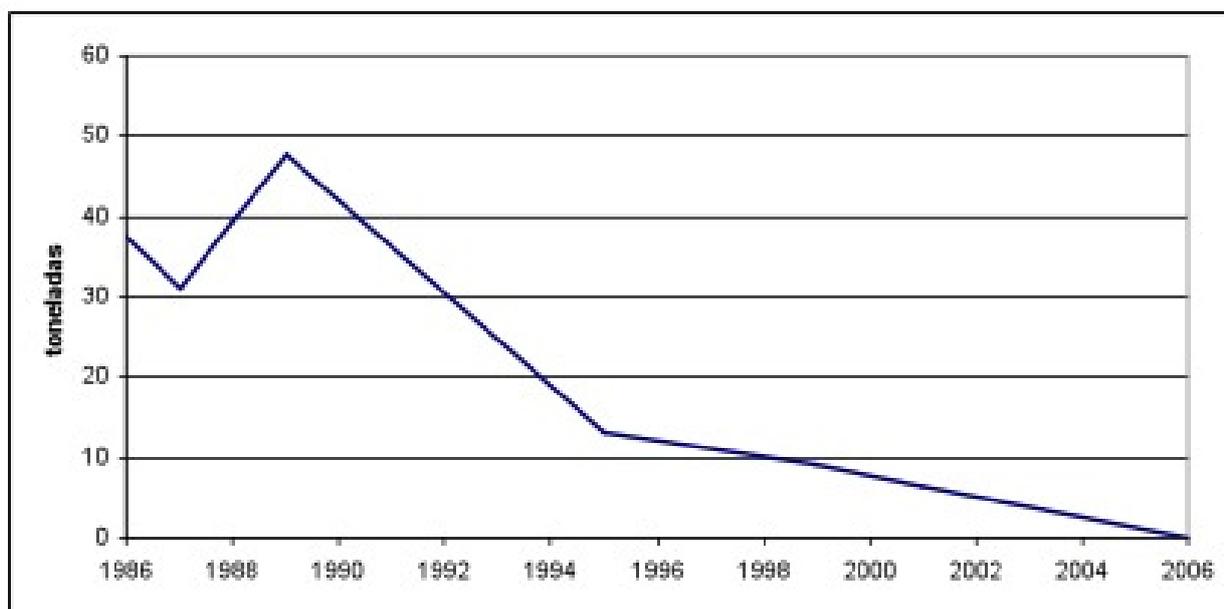
La producción de espuma de poliuretano flexible en España y Europa en los años consultados, se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 31. Datos de la producción de espuma de poliuretano flexible en España y Europa. Valores en toneladas.

Año	Espuma PUR España	Espuma PUR Europa
1991	54400	664000
1992	54750	672000
1993	52180	630000
1994	56530	650000
1999	71150	762775
2000	75000	789243
2003	76274	875400
2004	78776	901600

Como valor medio, en España se produce el 8.7% de la espuma de poliuretano flexible de Europa occidental. Este valor podría ser un buen parámetro para estimar el consumo de PentaBDE en España, teniendo en cuenta, como se apuntó en el Apartado 1.3.2.1.2 que aproximadamente el 50% del consumo europeo se produce en Gran Bretaña. Por tanto, según los datos de producción de espuma de poliuretano flexible, y los datos de consumo Europeo de PentaBDE recogidos mediante la 1ª vía, el consumo de PentaBDE en España, teniendo en cuenta que el 50% del mismo se produce en Gran Bretaña, podría ser el siguiente:

Figura 14. Cantidad de PentaBDE estimada consumida en España en la producción de espuma de poliuretano flexible.



Como se puede observar en el gráfico, en los años de finales de los 80, principio de los 90 se dan los valores de consumo más altos, y a mitad de la década de los 90, el consumo disminuye hasta 13 toneladas/año. En la realización del gráfico se ha supuesto que en 2006 el consumo de PentaBDE en Europa, y por tanto en España, se había extinguido, de ahí el decrecimiento progresivo que se recoge desde 1995. El dato para mediados de los 90 es consecuente con las cantidades de importación de la partida 29093031 señaladas en el Apartado 1.3.3.1 para 1995, pero no ocurre lo mismo con las importaciones de años posteriores que se sabe que son nulas, excepto en 2001 en el que se importan 0.2 toneladas, pero aun así esta cantidad es mucho más pequeña que la estimada para ese año.

Los valores estimados sólo dan una idea del consumo de PentaBDE en España, pero no muestran la cantidad de éste que hay en artículos terminados. Para poder estimar este valor es necesario conocer datos sobre el mercado del mueble, principal destino de la espuma de PUR tratada con PentaBDE. Según los datos editados por ALDIMA ("Instituto del mueble y afines") en los años 1999-2000, del total consumido el 11% es importado, del producido se exporta el 17%.

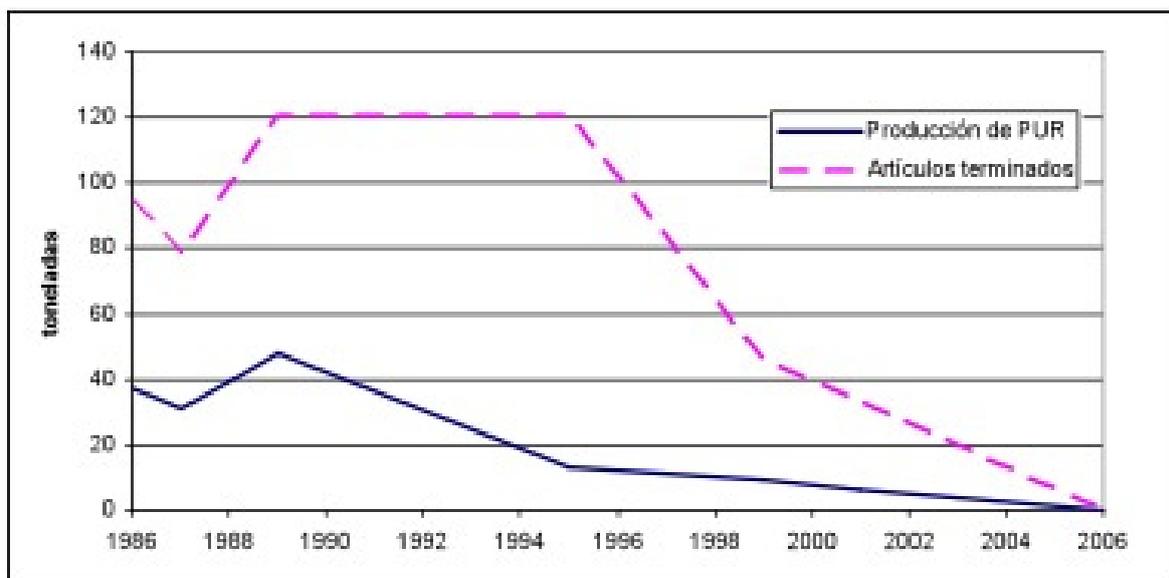
Si aceptamos una concentración de PentaBDE en la espuma del 10% en peso, la cantidad de espuma de PUR flexible que contendría este retardante de llama sería 130 t/año (dato estimado para 1995 en la figura 14). Esto supondría que la cantidad de espuma de PUR fabricada en esos años en España que contendría PentaBDE sería 0.23% del total producido. A esta cantidad tan pequeña es difícil seguirle la pista.

Estos datos de mercado pertenecen al mueble en general, y quizá para llegar a resultados más concluyentes serían necesarios datos de mercado referentes al mueble tapizado que es el sector en el que se utiliza este tipo de espuma.

En vista de la falta de información, la estimación de la cantidad de PentaBDE en artículos terminados se ha reali-

zado repartiendo las cantidades totales europeas recogidas en la Figura 12 en función de la población de cada zona. Así, teniendo en cuenta que España representa el 11% de la población Europea (Fuente: *INE*) la cantidad de PentaBDE presente en artículos terminados en España sería:

Figura 15. Cantidad estimada de PentaBDE consumida en forma de artículos terminados en España. Comparación con las cantidades estimadas de consumo en la producción de espuma de PUR.



Cabe decir que las cantidades estimadas mediante esta vía seguramente estén sobreestimadas. Esto se debe a que en Europa existen países con legislación muy restrictiva en el tema de inflamabilidad de materiales en el hogar, como Gran Bretaña e Irlanda, que hacen más extensivo el uso de retardantes de llama más eficaces como el PentaBDE. Por tanto cabría esperar que las cantidades en estos países fueran mayores que en otros con legislaciones más permisivas, aunque estos tuvieran mayor número de habitantes. De cualquier modo, esta estimación sirve para fijar un límite superior que difícilmente se superaría, y a la hora de estudiar un caso de contaminación esta sería la situación más desfavorable.

1.3.6.2. ESTUDIO DE MERCADO ORIENTATIVO DEL SECTOR DEL ABS

Con el estudio del sector del ABS se pretende estimar qué cantidad de OctaBDE se ha consumido y cuánto queda en artículos terminados en España. Como se explicó en el Apartado 1.3.1 (ver Figura 11) existen tres momentos en los que se podría introducir OctaBDE en España: durante la fabricación del polímero, durante su transformación o durante el consumo de artículos terminados.

Producción de ABS

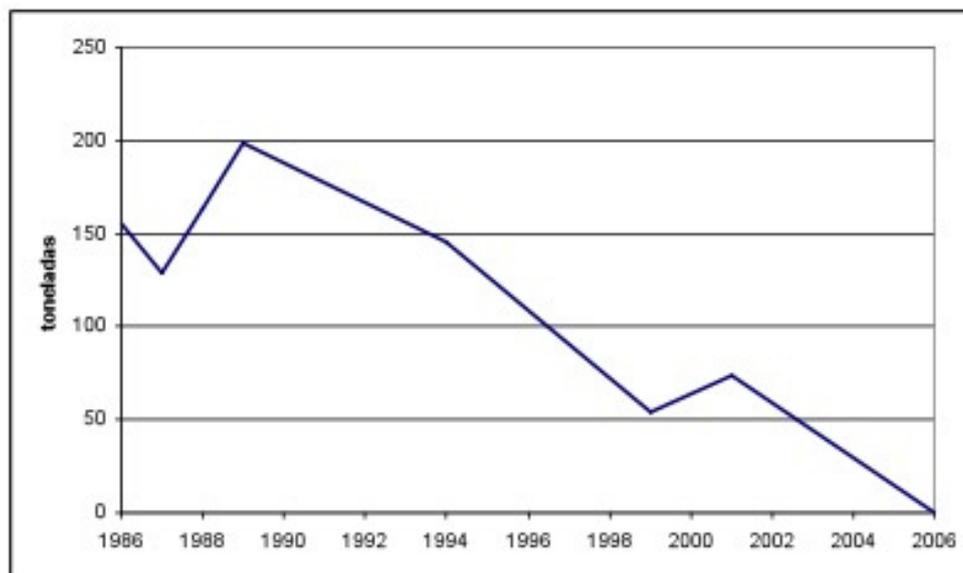
La producción de ABS está íntimamente relacionada con la producción de otro copolímero de estireno, el SAN (Acrilo-Nitrilo-Estireno). Como ya se explicó, los principales productores de ABS en España son *BAYER HISPANIA COMERCIAL S.A.* y *POLIDUX S.A.* En la siguiente tabla se recogen los datos de producción de ABS/SAN en España y en Europa:

Tabla 32. Cantidades de ABS y SAN producidas en España y Europa. Valores en toneladas.

Año	ABS/SAN producido España	ABS/SAN producido Europa
1993	43800	480000
1994	67200	542000
1998	69300	588240
1999	71600	645000
2000	76500	702000
2001	97700	651816
2002	127000	648524
2003	117500	711750
2004	92800	721500

Como valor medio, en España se produce el 12.1% del total producido en Europa. Si al igual que se hizo en el apartado anterior, se utiliza este dato para estimar el consumo de OctaBDE en España en función de los datos de consumo europeos recogidos en la 1ª vía, se obtiene el siguiente perfil de consumo.

Figura 16. Consumo estimado de OctaBDE en España en la producción de ABS.



Según el perfil de consumo representado en la Figura 16, el máximo se produjo en 1989, con un valor de 200 t/año. A partir de esta fecha el consumo, al igual que en toda Europa fue disminuyendo de forma progresiva hasta desaparecer por completo (se ha supuesto que en 2006 ya no se utiliza OctaBDE en la producción de ABS). Según la estimación realizada, el consumo a finales de los 90 en España ascendería a unas 60 t/año.

Estos datos de consumo estimados se pueden comparar con los datos de importación de la partida 29093038 recogidos en el Apartado 1.3.3.2. Los datos de los que se dispone son datos referentes al periodo 1998-2005. Como media, la cantidad importada de esta partida asciende a 220 toneladas/año. Como ya se explicó, en esta cantidad se engloba tanto al OctaBDE como al DecaBDE, por lo que el consumo de OctaBDE estimado en este apartado de 60 t/año estaría en concordancia con los datos de importación, y a falta de examinar las cantidades correspondientes al DecaBDE podría aceptarse como un dato válido.

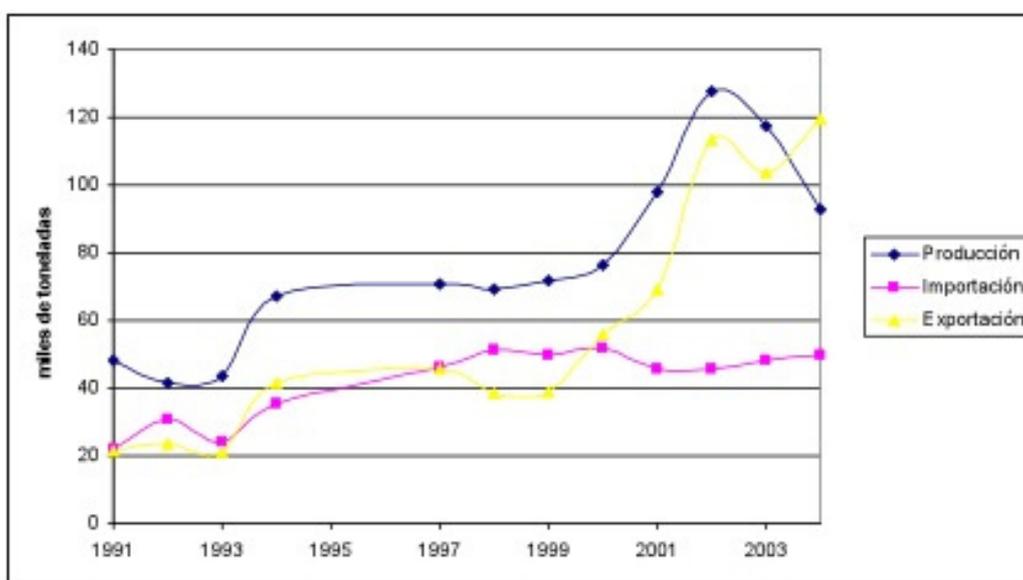
En el Apartado 1.1.3.4 se señaló que la concentración típica del OctaBDE en el ABS oscilaba entre 12-18%, si se elige un valor medio de 16%, la cantidad de ABS producido en España que contendría OctaBDE a finales de los 90, principio de los 2000 ascendería a 375 t, lo que supondría que tan sólo el 0.4% del ABS producido en España contiene OctaBDE (para este cálculo se ha aceptado un valor de producción de ABS/SAN de 100.000 toneladas / año).

Transformación del ABS

La industria transformadora de ABS no consume sólo el ABS producido en España, sino que una gran parte es importado. De igual forma, una gran cantidad del ABS producido en España se exporta para su transformación fuera del país.

En la siguiente gráfica se han recogido las cantidades que cada año se producen de ABS/SAN, las que se importan y las que se exportan. El balance de estas cantidades aporta el consumo aparente de ABS/SAN en España por parte del sector de la transformación:

Figura 17. Perfil de producción, consumo y exportación de ABS/SAN en España según los datos publicados por el Centro Español del Plástico.

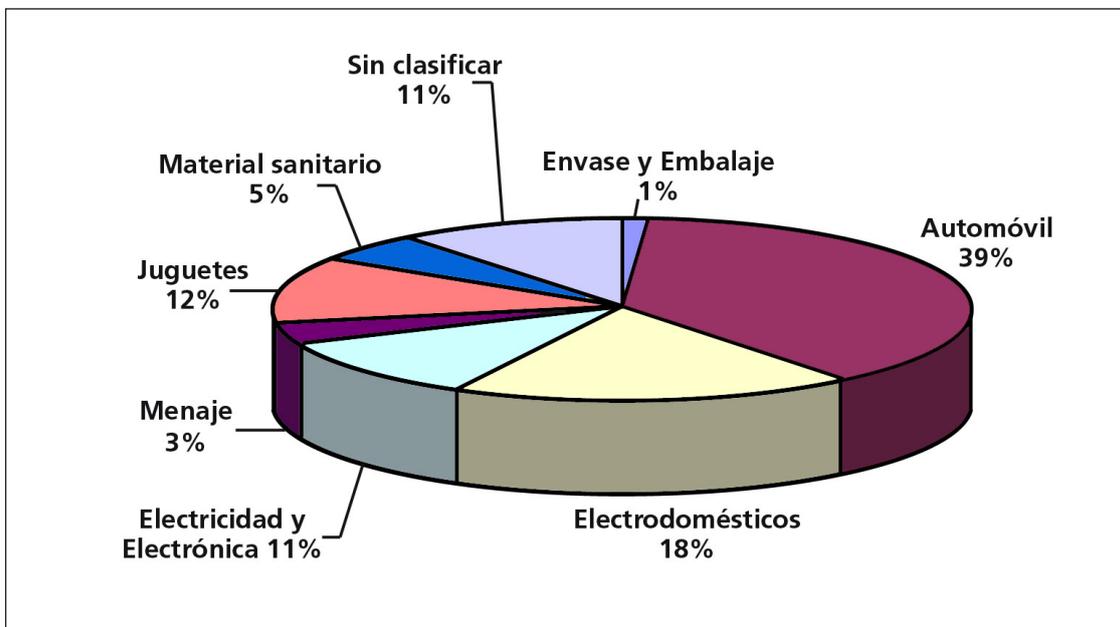


Como puede observarse en la Figura, alrededor de un 70% del ABS producido en España se exporta, y una cantidad similar a la exportada se importa cada año para su transformación en España. Así, y calculando para cada año el consumo aparente de ABS/SAN se puede llegar a la conclusión de que aproximadamente el 75% del ABS consumido en España es importado.

Si se acepta como válida la estimación de que sólo un 0.4% del ABS producido en España contiene OctaBDE, esta cantidad, al ser tan pequeña, podría quedarse o bien exportarse por completo, pero a priori no puede determinarse con certeza, así son necesarios otros parámetros para poder estimar qué cantidad del ABS transformado en España contiene OctaBDE.

En la siguiente figura se han representado cuáles son los principales mercados de destino de la transformación de ABS en España:

Figura 18. Principales mercados de destino de la transformación de ABS en España.



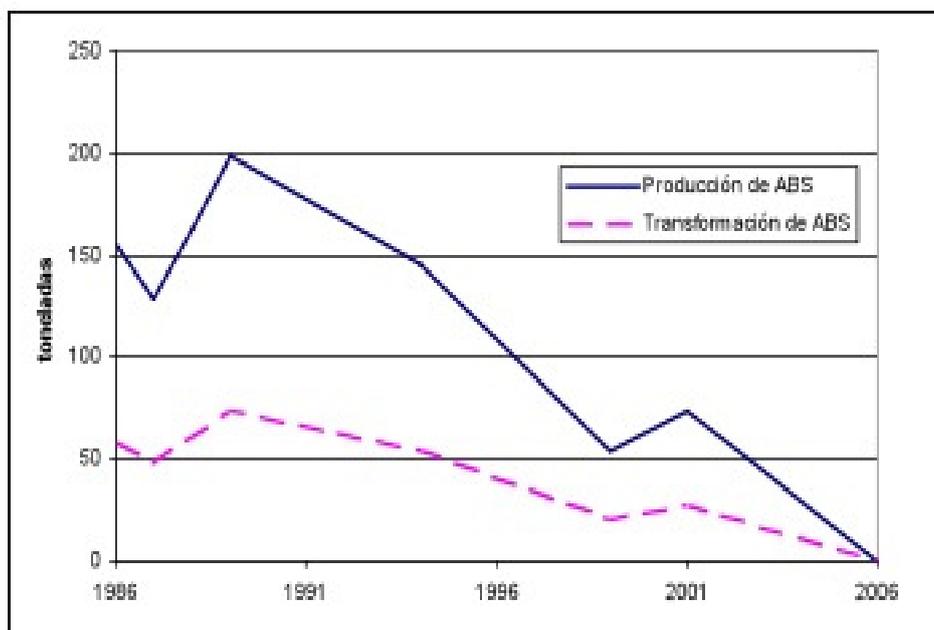
A lo largo del documento se ha señalado, en numerosas ocasiones, que el principal uso del OctaBDE era el ABS con destino aparatos eléctricos y electrónicos, que como se observa en la Figura 17 representa el 11% del ABS transformado en España. Las cantidades de ABS transformadas en España con este destino se recogen también en el anuario del Centro Español del Plástico (CEP) y se han recopilado, junto con las homólogas europeas, en la siguiente tabla:

Tabla 33. Cantidades (toneladas) de ABS con destino aparatos eléctrico y electrónico (E&E) transformadas en España y en Europa.

Año	ABS E&E ESP	ABS E&E EUR
1991	3050	95000
1992	3115	124000
1993	3065	53000
1994	4100	56000
1999	6425	130000
2000	6300	144000
2003	6350	135478
2004	5000	138057

Como valor medio se puede aproximar que alrededor del 4.5% del ABS transformado en Europa con destino aparatos eléctricos y electrónicos se transforma en España. Esto supondría que el OctaBDE presente en España en esta fase es el 4.5% del presente en Europa. Si aceptamos que el mercado del ABS en Europa es hermético, es decir, el ABS producido en Europa se transforma en Europa y ni se exporta ni se importa, las cantidades de consumo de OctaBDE presentes en esta fase del ciclo de vida del ABS en Europa serían las mismas que en su producción. Y por tanto las cantidades estimadas presentes en España podrían ser las siguientes:

Figura 19. Cantidad consumida de OctaBDE en España durante la transformación de ABS en función del ABS transformado con destino a aparatos eléctricos y electrónicos. Comparación con las cantidades de OctaBDE consumidas estimadas durante la producción de ABS.



Si se aceptan como válidas estas estimaciones, y según lo representado en la Figura 19, la cantidad de OctaBDE presente durante la transformación de ABS en España es menor que la que habría en la etapa de la producción. Pero estas cantidades tampoco son las cantidades finales, ya que todavía no se han tenido en cuenta las importaciones y exportaciones de este tipo de artículos (eléctricos y electrónicos).

Consumo en artículos terminados

Los artículos eléctricos y electrónicos a los que se asocia el ABS con OctaBDE son ordenadores, televisiones y radios, que se pueden catalogar como electrónica de consumo.

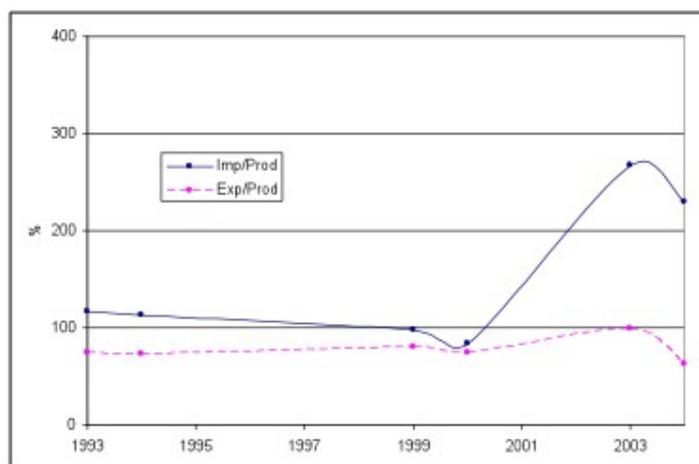
En el anuario del CEP se recogen datos referentes al sector de aparatos eléctricos y electrónicos. En la siguiente tabla se han recopilado algunos datos interesantes sobre el subsector de la electrónica de consumo.

Tabla 34. Datos económicos sobre el sector de la electrónica de consumo en España.
En millones de pesetas hasta 2000, y en millones de € desde entonces.

Año	Producción	Importación	Exportación	Imp/Prod	% Exp/Prod
1993	110789	129518	82028	116.9	74
1994	121346	137639	89250	113.4	73.5
1999	233768	227487	188262	97.3	80.5
2000	266250	222808	196106	83.7	73.6
2003	1024	2737	1003	267.4	98.3
2004	1210	2782	751	229.9	62.0

Con el objeto de poder apreciar mejor la situación de mercado del sector de la electrónica de consumo en España se ha realizado la siguiente gráfica en la que se han representado los porcentajes de Imp/Prod y Exp/Prod:

Figura 20. Porcentajes de Importación y Exportación con respecto a la Producción de aparatos electrónicos de consumo.



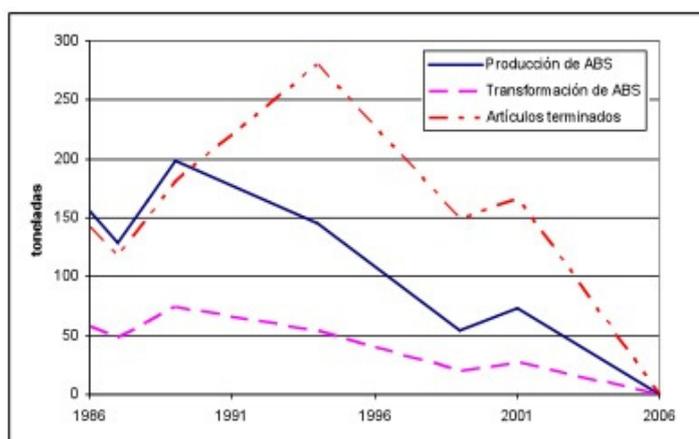
Como se puede observar en la representación, la demanda de artículos de electrónica de consumo en España se abastece principalmente de artículos realizados fuera, y la práctica totalidad de los artículos terminados en España se exportan al exterior. Esta tendencia de no autoabastecimiento en este sector se ha agravado en los últimos años, llegando a alcanzar cuotas de Importación/Producción de hasta el 230%.

Esto significa que el total de OctaBDE presente en España en artículos terminados tiene su origen fuera del país y prácticamente no tiene relación con el OctaBDE presente en España durante la producción y la transformación del ABS.

Así, para poder estimar las cantidades finales presentes sería necesario conocer datos más concretos de las importaciones de estos artículos. Esta información no se ha conseguido, pero una alternativa para poder estimar la cantidad final es repartir las cantidades europeas finales en función de la densidad de población (Según el INE, en 2004 España representa aproximadamente el 11% de la población de la Europa de los 15). Admitiendo esta suposición la cantidad final de OctaBDE presente en artículos terminados sería:

Figura 21. Consumo final de OctaBDE presente en España en forma de artículos terminados en función del porcentaje que la población española representa con respecto a la Europea.

Comparación con el OctaBDE presente en España durante la transformación y la producción de ABS.



A la vista de las cantidades reflejadas en el gráfico, la mayor entrada de OctaBDE al país se produce en forma de artículos terminados. Éstos habrían sido fabricados tanto en Europa como fuera de ella (América y Asia principalmente). Debido a la globalización del sector de la electrónica de consumo parece un buen criterio repartir las cantidades en función de la densidad de población.

1.3.6.3. ESTUDIO DE MERCADO ORIENTATIVO DEL SECTOR DEL POLIESTIRENO (PS)

El estudio de este sector del plástico se realiza con el objetivo de estimar las cantidades de DecaBDE presentes en España en las distintas etapas del ciclo de vida del plástico.



Producción de PS

En la industria se fabrican dos tipos de poliestireno, el expandible (PS exp) y el de alto impacto (HIPS ó PS-SB). El primero se utiliza principalmente en envases y embalajes (p.ej. cajas de huevos, moldes de protección) y en la construcción, como aislante. El de alto impacto tiene más aplicaciones y se puede encontrar en infinidad de artículos terminados como en envases alimenticios, de perfumería u otros; en electrodomésticos de línea blanca y en aparatos electrónicos de consumo, en juguetes y deportes, muebles, calzado y otros.

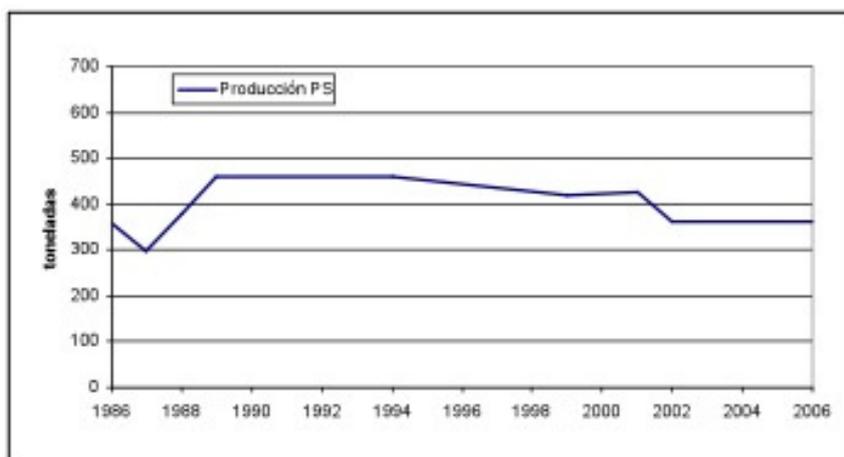
Los principales productores de PS en España son, como ya se adelantó en el Apartado 1.3.4.3, *ATOFINA*, *DOW CHEMICAL IBÉRICA*, *BASF ESPAÑOLA* y *POLIDUX*, con una capacidad global cifrada en 250.000 t/año. En el anuario del CEP se recogen las cantidades de PS, tanto expandible como de alto impacto, producidas en España por estas compañías. En la siguiente tabla se han recogido estos valores junto con los homólogos europeos:

Tabla 35. Cantidades (toneladas) de PS fabricado en España y en Europa.

Año	PS producido en España	PS producido en Europa
1991	129300	1823000
1992	124100	1774000
1993	120000	2248000
1994	147600	2389000
1999	216200	2983000
2000	200300	3033000
2001	212700	3083000
2002	240400	3118000
2003	234700	3136000

En España se produce, aproximadamente, el 7% del PS fabricado en Europa. Al igual que se hizo con el PentaBDE y el OctaBDE, este dato puede utilizarse para estimar las cantidades de DecaBDE presentes en España en la fabricación de PS. Las cantidades a las que se aplica el porcentaje son las correspondientes al consumo en la producción de polímeros, y no a las de aplicación en textiles. Los valores estimados de consumo de DecaBDE en España para la producción de PS son:

Figura 22. Cantidades de consumo estimadas de DecaBDE presentes en España en la producción de PS.





Según la estimación realizada, el mayor consumo de DecaBDE para la fabricación de PS se dio en 1994, con un valor de 460 t/año. A finales de los 90, principio de los 2000, el consumo puede cifrarse en 360 t/año. Este valor no es consecuente con los datos de importación de la partida 29093038 para estos años, de 220 t/año. En esta partida se englobarían las importaciones realizadas en España de OctaBDE y de DecaBDE. En el apartado anterior se estimó un consumo de 60 t/año para el OctaBDE, que dejaría un valor de 160 t/año para el DecaBDE. Por tanto, y dándole la validez que corresponde a los datos de importación, se puede afirmar que la estimación realizada para calcular las cantidades de DecaBDE presentes en España en la producción de PS están sobreestimadas. Otro hecho que lleva a pensar lo anterior es que en esta estimación no se han tenido en cuenta las cantidades en aplicaciones textiles, que aumentarían todavía más la cantidad consumida en España en esta fase, y que por tanto alejaría aún más los valores de importación y de consumo.

La razón de la diferencia encontrada entre los valores estimados de consumo y los de importación de la sustancia podría explicarse admitiendo que en todos los países no se utiliza el mismo retardante de llama para la producción de PS y por supuesto que no todo el PS producido tiene retardante de llama. Si se admite que la concentración de DecaBDE en el PS es 12.5% (ver Apartado 1.1.3.5), y el consumo del mismo en la fabricación de este en 2001 es 6375 toneladas (ver Apartado 1.1.3.5), las cantidades de PS formulado con DecaBDE ascenderían a 49674 toneladas, que suponen el 1.61% del total producido en Europa. Esta pequeña cantidad de PS podría ser absorbida por cualquier país o por unos pocos, dejando una menor cuota de mercado al resto.

Transformación de PS

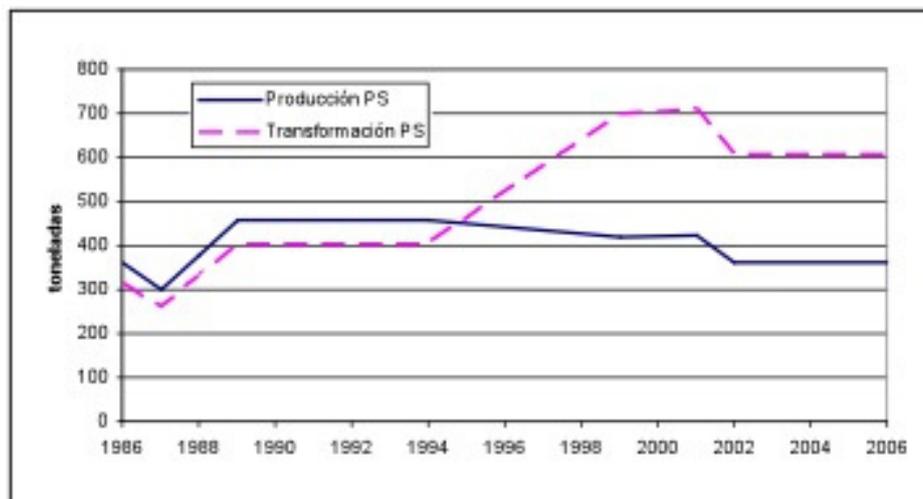
Al igual que ocurría con el ABS tratado con OctaBDE, el PS tratado con DecaBDE tiene como principal destino aplicaciones en aparatos eléctricos y electrónicos. Por tanto, la estimación de las cantidades de DecaBDE presentes en España en la transformación de PS se hará por comparación de las cantidades de PS transformadas con destino aparatos eléctricos y electrónicos en España y en Europa:

Tabla 36. Cantidad (toneladas) de PS transformado con destino en aparatos eléctricos y electrónicos (E&E) en España y en Europa.

Año	PS transformado en aparatos E&E en España	PS transformado en aparatos E&E en Europa
1991	45600	263000
1992	16000	250000
1993	14500	243000
1994	14800	260000
1999	35500	306000
2000	35700	317000

Según los datos recogidos por el CEP, en la primera mitad de la década de los 90, en España se transformaría el 6% del PS europeo que se destina a la fabricación de aparatos eléctricos y electrónicos. Sin embargo esta cuota aumenta considerablemente a finales de los 90, principio de los 2000, alcanzando valores cercanos al 11%. Aplicando estos porcentajes, según los años, a los datos de consumo de DecaBDE en Europa se obtiene el siguiente perfil de cantidades presentes en España en la transformación de PS:

Figura 23. Cantidades consumidos estimadas de DecaBDE presentes en España en la transformación de PS. Comparación con las cantidades estimadas en la producción.



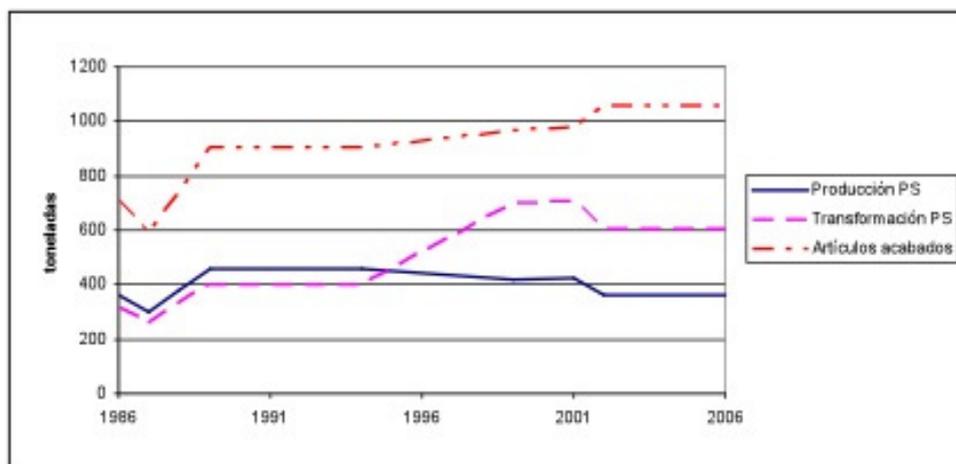
Como se puede observar, las cantidades de DecaBDE presentes en España durante la transformación del PS en la actualidad son superiores a las cantidades presentes en la producción. Estas cantidades no pueden compararse, como ocurría con las de producción de PS, con otras cantidades homólogas, por tanto no se puede saber si estas están sobrestimadas o por el contrario son realistas.

Según los datos del CEP, a finales de los 90 principio de los 2000 alrededor del 57% del PS transformado en España es importado, por lo que sí sería posible que entre estas importaciones se encontrara el PS con DecaBDE hasta alcanzar las cantidades estimadas en la Figura 23.

Consumo en artículos terminados

Por último, queda por analizar cuál es la situación en España del mercado de artículos terminados que contienen DecaBDE. Al igual que ocurría con el ABS tratado con OctaBDE, el PS con DecaBDE se asocia con aparatos eléctricos y electrónicos, más concretamente con lo que se denomina electrónica de consumo (TV, radios, material audio, ordenadores...). En el apartado anterior, ya se recogieron valores de mercado referentes a este tipo de artículos, y las conclusiones a las que se llegaron fueron que, debido a la globalización de este sector, la cantidad de DecaBDE presente en artículos terminados en España no guarda ninguna relación con la presente en la producción y transformación del plástico. Por tanto, y de la misma forma que se hizo con el OctaBDE, la estimación de las cantidades de DecaBDE presentes en España en artículos terminados se ha realizado en función de la población del país con respecto a la europea (11%).

Figura 24. Cantidad estimada de DecaBDE presente en artículos terminados en España. Comparación con las cantidades estimadas en la producción y transformación de PS.



En esta última estimación hay que tener en cuenta que también se han incluido los artículos textiles tratados con DecaBDE, ya que para realizarla se han utilizado los datos europeos, que los incluían (Figura 12).

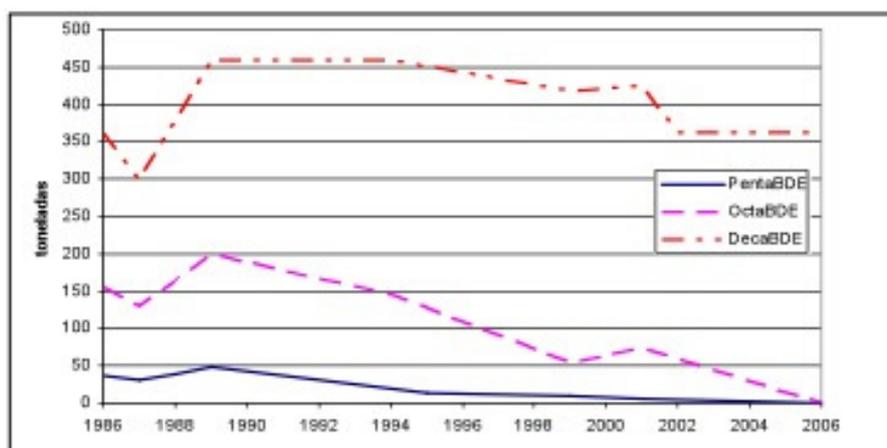
1.3.6.4. CONCLUSIONES GENERALES OBTENIDAS POR LA 5ª VÍA

Como conclusiones generales obtenidas por esta vía cabe citar las siguientes:

Del estudio de mercado de los plásticos y de los artículos terminados en los que es posible encontrar los retardantes de llama objeto de estudio se deduce que no parece haber una relación directa entre las cantidades consumidas en la producción de plásticos en el país y las cantidades finales encontradas en artículos terminados debido a la globalización del mercado.

Por comparación entre la producción española y europea, se estima que la cantidad de PentaBDE, OctaBDE y DecaBDE presente en la etapa de la producción de plásticos es:

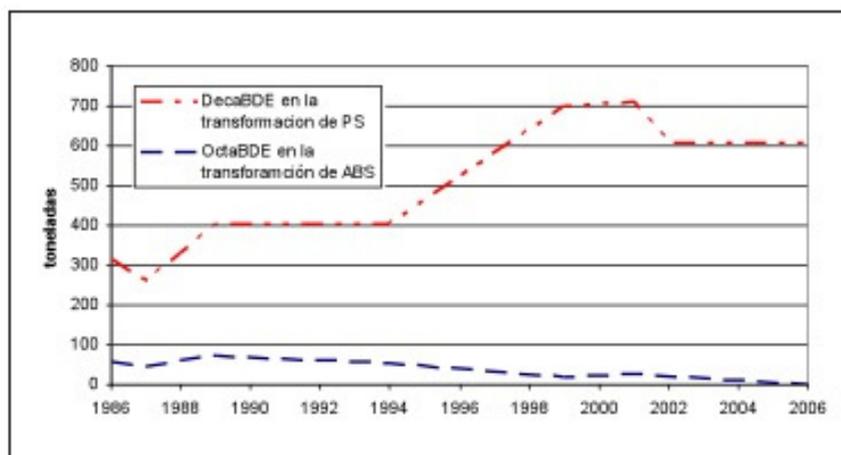
Figura 25. Cantidades consumidas estimadas de PentaBDE, OctaBDE y DecaBDE en la producción de espuma de PUR, ABS y PS, respectivamente, en España.



Para la realización de esta estimación se han utilizado los datos de consumo europeo recogidos en la 1ª vía (Figura 12) y se ha supuesto que en 2006 ya no se utilizan ni PentaBDE ni OctaBDE y que el consumo de DecaBDE se mantiene en un valor constante desde 2002 (última referencia de la que se dispone).

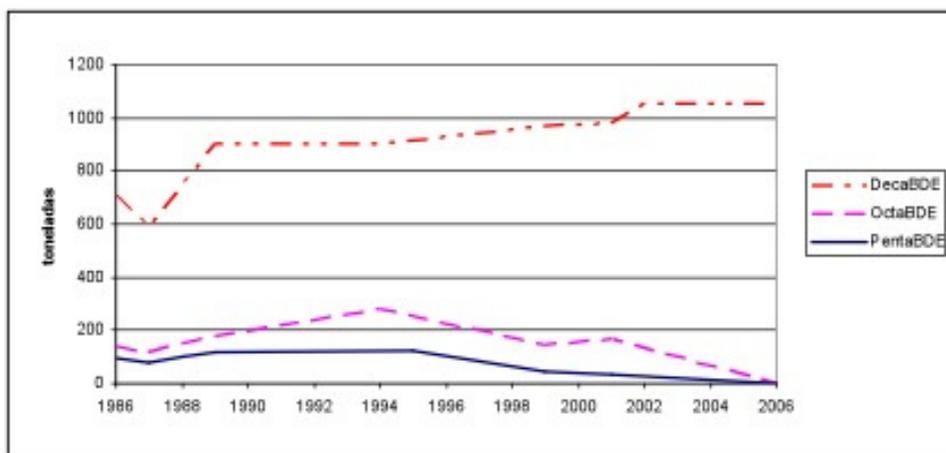
En relación con el OctaBDE y el DecaBDE existe otra etapa en el ciclo de vida de los plásticos en el que las cantidades presentes en estas sustancias podrían sufrir variaciones. Esta etapa es la de transformación del plástico. Más de la mitad del ABS y PS transformado en España es importado, y la gran mayoría del producido aquí se exporta. Por tanto, debido a la complicación de hacer un seguimiento de las cantidades de plástico que entran o salen del país con OctaBDE o con DecaBDE, la estimación de las cantidades presentes en España en esta fase se ha hecho por comparación de los volúmenes transformados, en España y Europa, de ABS y PS con destino aparatos eléctricos y electrónicos. Así las cantidades estimadas de OctaBDE y DecaBDE en España durante la transformación del ABS y el PS son:

Figura 26. Cantidades de consumo de OctaBDE y DecaBDE estimadas, presentes durante la transformación de ABS y PS, respectivamente, en España.



Por último, las cantidades de estas tres sustancias presentes en España en artículos terminados son:

Figura 27. Cantidades de consumo de PentaBDE, OctaBDE y DecaBDE estimadas presentes en artículos terminados en España.



Debido a la falta de información de las importaciones de artículos acabados con retardante de llama, la estimación de estas cantidades se ha realizado en base a la población que España representa en la UE.

1.4. NIVELES EN EL MEDIO AMBIENTE

1.4.1. NIVELES DE HEXABROMOBIFENILO Y OTROS PBBs

1.4.1.1. NIVELES GENERALES

Apenas existe información sobre la presencia de HexaBB en el medio ambiente, a excepción de en los alrededores de las zonas de producción en los EEUU. Estos datos son relativos a la década de los 70, y la mayoría están relacionados con el episodio de contaminación en la zona de Michigan, por tanto, no son representativos de los niveles generales en el medio ambiente.

Los estudios resumidos a continuación son los que se han utilizado para realizar el proyecto de perfil de riesgos para que el *Comité de Evaluación del Convenio de Estocolmo* valore la inclusión del HexaBB en el Anexo de dicho Convenio.

1.4.1.1.1. Niveles en ambientes abióticos

Como se ha señalado existen datos históricos procedentes de los Estados Unidos que indican que las concentraciones de PBB en el medio ambiente están circunscritas a zonas próximas a antiguas instalaciones de producción. En la tabla siguiente se resumen algunos de los resultados más relevantes encontrados en estudios llevados a cabo en estas zonas:

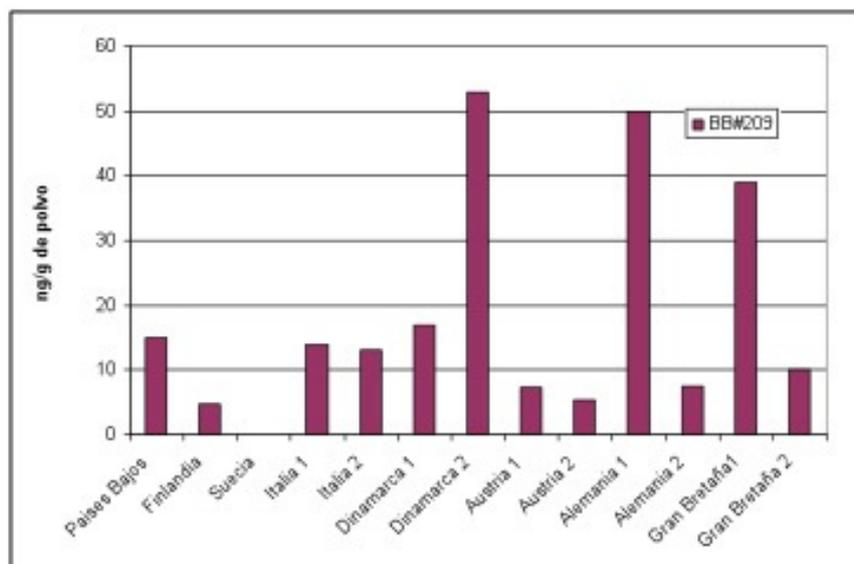
Tabla 37. Valores de concentración en ambientes abióticos en las cercanías de las plantas de producción en los EEUU.

Autor/es	Año de edición	Descripción	Valor	Unidad
Stratton y Whitlock	1979	Aire en las cercanías de tres plantas de producción en EEUU	0.06 - 0.1	ng/m ³
Hesse	1975	Aguas abajo de la Michigan Chemi..	0.01-3.2	µg/L
Stratton y Whitlock	1979	Aguas de lluvia en las cercanías de la White Chem. Co.	<0.2 - 210	µg/L
Hesse y Power	1978	Sedimentos en el río Pine. Aguas abajo de la Michigan Chemi. Co.	77 mg/kg	m.s.
Stratton y Whitlock	1979	Sedimentos cercanos a la White Chemical Co.	60 µg/kg	m.s.
Stratton y Whitlock	1979	Suelo en las cercanías de la Hexcel Fine Organics	4600 mg/kg	m.s.
Stratton y Whitlock	1979	Lodos en el canal Hill, en conexión con la White Chemical.	431 mg/kg	m.s.
Strachan y colab.	1983	Lodos de depuradora de tres ciudades de Indiana (EEUU)	n.d	mg/kg m.s.

Los únicos datos disponibles sobre concentraciones en el medio ambiente de PBB en zonas no vecinas de antiguos lugares de producción son los relativos a muestras de sedimentos de Groenlandia (*Vorkamp y col., 2004*), donde los PBB (incluido el PBB#153) no se detectaron en ninguna de las muestras analizadas (los límites de detección/cuantificación no están bien definidos en el artículo).

En un estudio en el polvo de hogares llevado a cabo por *Greenpeace (2003)*, se analizó la presencia de retardantes de llama bromados (BFRs) en muestras de polvo recogidas a través de toda Europa. Entre los BFRs analizados en este estudio se encontraban algunos PBBs (PBB#15, PBB#49, PBB#52, PBB#101 y PBB#209), pero ninguno de ellos se detectó para ninguna de las muestras analizadas. No fue así, en cambio, en el estudio llevado a cabo en el polvo de algunos edificios gubernamentales europeos (*Greenpeace (2001)*), en el que sí se detectó la presencia del congénere BB#209 en todas las muestras analizadas (excluyendo la de un edificio Sueco). Las concentraciones encontradas fueron las siguientes:

Figura 28. Concentraciones del congénere BB#153 encontradas en el polvo de algunos edificios gubernamentales de la UE.



Los valores más altos fueron los encontrados en las muestras tomadas en los edificios de Dinamarca 2, Alemania 1 y Gran Bretaña 1 con valores cercanos a los 40 ng/g de polvo. La muestra de Suecia estaba por debajo del límite de detección (< 2.8 ng/g de polvo) y el resto de los países presentaron un valor intermedio, alrededor de 10 ng/g de polvo. Los valores no parecen muy altos al compararlos con los homólogos de BDE en donde las concentraciones oscilaron entre 260-6.900 ng/kg de materia seca.

La presencia de este congénere puede estar justificada si se tiene en cuenta que hasta septiembre de 2000 se estuvo fabricando en Francia una mezcla comercial de DecaBDE (Adine 0102), de la cual el BDE#209 es su principal componente casi en un 98%.

1.4.1.1.2. Niveles en Biota

En el entorno de Michigan

Durante la década siguiente al cese de la producción, se midieron concentraciones en multitud de muestras de la biota en los alrededores de los centros de producción de Michigan donde se produjo el accidente y la consiguiente contaminación. Algunos de los estudios más representativos se describen a continuación.

A finales de los 80 se detectaron PBB, en concentraciones comprendidas entre 15 y 15.000 g/kg (base lípida), en peces de ensenadas y tributarios del lago Hurón, pero no del lago Superior. Recientemente, *Luross y col. (2002)* determinó las concentraciones de varios congéneres de PBB en truchas de lago procedentes de los Grandes Lagos. Se encontró 2,2',4,4',5,5'-hexabromobifenilo (PBB#153) y 2,2',4,5,5'-pentabromobifenilo (PBB#101) en concentraciones que iban desde 0,189 hasta 2,083 µg/kg de peso seco y desde 0,042 hasta 0,633 µg/kg de peso en fresco, respectivamente.

También se encontraron concentraciones apreciables de PBB en huevos de aves predatoras de peces (golondrina de mar, gaviota enana, gaviota argétea y mergo de pecho rojo) recogidos durante el período 1975 a 1980 en las islas de nidificación del noroeste del Lago Michigan y de Green Bay. Los niveles encontrados oscilaban entre 0,02 y 0,25 mg/kg (g/g) de peso húmedo (*Heinz y col., 1983, 1985*).

Otras zonas

Una de las zonas más estudiadas, exceptuando la zona contaminada de los Grandes Lagos, ha sido el Ártico. La presencia del BB#153 en prácticamente todos los niveles de la cadena trófica es muy importante a la hora de determinar las consecuencias de este congénere para el medio ambiente. En el siguiente cuadro se han recogido los resultados de algunos de los estudios que corroboran este hecho:

Tabla 38. Concentraciones de hexabromobifenilo (PBB#153) en predadores del Ártico.

Año de la muestra	Lugar	Especie	Tejido	Concentración $\mu\text{g}/\text{kg}$ lípido
1999-2002	Groenlandia oriental	Oso polar (<i>Ursus maritimus</i>) ¹	Adiposo hipodérmico	33-44
1998	Islas Féroe	Fulmar (<i>Fulmarus glacialis</i>) ¹	Graso	16-26
2001	Islas Féroe	Ballena piloto (<i>Globicephala melas</i>) ¹	Adiposo hipodérmico	8,7-17
< 1987	Océano Ártico	Guillemot (<i>Uria aalge</i>) ²	Muscular	50 ⁶
2002	Groenlandia oriental	Foca ocelada (<i>Phoca hispida</i>) ¹	Adiposo hipodérmico	0,34-0,42
1998-2002	Groenlandia occidental	Foca ocelada (<i>Phoca hispida</i>) ¹	Adiposo hipodérmico	n.d.
< 1987	Svalbard	Foca ocelada (<i>Phoca hispida</i>) ²	Adiposo hipodérmico	4 ⁶
1981	Svalbard	Foca ocelada (<i>Phoca hispida</i>) ³	Adiposo hipodérmico	0,42
< 1988	Svalbard	Foca spp. ⁴	? (promedio)	0,8
1998	Groenlandia oriental	Ballena de Minke (<i>Balaenoptera acutorostrata</i>) ¹	Adiposo hipodérmico	0,56-1,2
1999-2001	Mar de Barents	Char del Ártico (<i>Salvelinus alpinus</i>) ⁵	Muscular	n.d.-52
1986	Laponia	Coregono (<i>Coregonus</i> spp.) ²	Muscular	0,29
2002	Groenlandia oriental	Cabracho (<i>Myoxocephalus scorpius</i>) ¹	Hepático	n.d.
2002	Groenlandia occidental	Cabracho (<i>Myoxocephalus scorpius</i>) ¹	Hepático	n.d.

n.d. = No detectado. Los límites de detección no están bien descritos en las referencias./ 1: Vorkamp y col., 2004./ 2: Jansson y col., 1987./ 3: Jansson y col., 1993./ 4: Krüger, 1988 (Tomado de EHC 152)./ 5: Evenset y col. 2005./ 6: FireMaster[®] BP-6.

En relación con la concentración encontrada en biota en otras partes del mundo, se resumen a continuación algunos estudios representativos al respecto:

- En Europa se encontró 2,2',4,4',5,5'-hexabromobifenilo (PBB#153) en peces de ríos de Alemania y de Suecia en concentraciones que oscilaban entre 0,3 y 0,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lípido (Krüger, 1988; Jansson y col., 1992). Una muestra de trucha de una granja piscícola contenía niveles de PBB mucho más bajos que las muestras de peces de los ríos (Krüger, 1988).
- Los renos suecos (varias muestras combinadas) mostraban niveles de PBB-153 de tan sólo 0,04 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lípido (Jansson y col., 1992).
- En Europa se han detectado PBB en focas (*Phoca vitulina*; *Pusa hispida*), guillemotes (*Uria aalge*; *U. lomvi*), y águilas marinas de cola blanca (*Haliaeetus albicilla*). Las concentraciones (estimadas por comparación con el producto técnico Firemaster BP-6) iban de 3 a 280 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lípido (Jansson y col., 1987). Las concentraciones de PBB en muestras comparables del Báltico eran todas más altas que las concentraciones halladas en muestras del Océano Ártico. Otro tanto era válido para los éteres polibromados de bifenilo y los PCB (Jansson y col., 1987).
- Las concentraciones de PBB-153 detectadas en peces marinos oscilaban entre 0,2 y 2,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lípido (Krüger, 1988; Jansson y col., 1992). Se encontraron niveles de PBB-153 de 0,4 a 26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lípido en focas (Krüger, 1988; Jansson y col., 1992).
- Krüger (1988) llevó a cabo análisis detallados específicos de determinados isómeros de PBB en peces (diver-



sas especies) del Mar Báltico y el Mar del Norte y de ciertos tramos de los ríos Lippe y Ruhr en Renania Septentrional-Westfalia, Alemania. Se incluyeron también en esta investigación muestras de focas de Spitsbergen (Noruega). Todas las muestras contenían PBB. El menor número de congéneres de PBB se encontró en focas (n = 5) de una zona apartada de los emplazamientos industriales. Los principales componentes eran diferentes isómeros hexabromados, entre los que el 2,2',4,4',5,5'-hexabromobifenilo alcanzaba una concentración media de 0,8 µg/kg de grasa. Las concentraciones medias de varios congéneres e isómeros de PBB (del bifenilo pentabromado al nonabromado) medidas en peces (n = 35) oscilaban, en su mayoría, entre 0,01 y 2 µg/kg de grasa. La pauta de congéneres de PBB encontrada en los peces variaba de manera característica, en función de los diferentes puntos de captura. Mientras en los peces de los ríos alemanes se encontraban cantidades relativamente elevadas de nonabromobifenilos y octabromobifenilos (además de éteres polibromados de bifenilo) (n = 17; diversas especies), los bifenilos hexabromados predominaban en peces del Mar del Norte y el Báltico (n = 17; diversas especies). En todas las muestras procedentes del Mar Báltico (n = 6) se encontró 3,3',4,4',5,5'-hexabromobifenilo en concentraciones relativamente elevadas (concentración máxima: 36 µg/kg de grasa), pero en cambio no se detectó en muestras del Mar del Norte y de ríos. Las concentraciones de los otros bifenilos hexabromados eran casi siempre más altas en los peces del Báltico que en los del Mar del Norte.

- Tres delfines mulares (*Tursiops truncatus*) recogidos durante el período 1987 a 1988 en la zona central del Atlántico frente a los Estados Unidos contenían PBB en concentraciones de 14 a 20 g/kg de base lípida (Kuehl y col., 1991). No se indicaba la fuente de los PBB presentes en los delfines.
- Las concentraciones medias de PBB en la carcasa y el cerebro de 10 especímenes de águila calva (*Haliaeetus leucocephalus*) recogidos en 1977 en 29 Estados iban de 0,07 a 0,05 mg/kg (g/g), respectivamente (Kaiser y col., 1980). Otros 22 especímenes no contenían niveles detectables (<0,03 mg/kg [g/g]) de PBB.
- En delfines de hocico blanco del Mar del Norte, la concentración de hexa-, penta- y decabromobifenilos era de 13, 8,3 y <0,9 g/kg (µg/kg) de peso en fresco, respectivamente. La concentración de tetra-, penta-, y decabromobifenilos va de 1,1 a 1,9 y de 0,4 a 0,9 y no llega a 0,5 g/kg de peso en fresco, respectivamente, en ballenas de esperma del Océano Atlántico (de Boer y col., 1999).
- Las muestras de peces de la zona alemana del Báltico (únicas muestras en esta investigación) también contenían PBB#169 en una concentración de 15 - 16 µg/kg lípido (EHC 152 (IPCS, 1994)).
- En las muestras belgas de cadáveres de aves predatoras, la variación en las concentraciones de hexabromobifenilo era elevada. Así, por ejemplo, las concentraciones máximas medidas en los músculos y el hígado eran de 150 y 180 µg/kg lípido, respectivamente (Jaspers y col., 2006).
- Jansson y col. (1993) midieron el hexabromobifenilo (PBB#153) en muestras de reno (un herbívoro) de Suecia septentrional y encontraron un nivel de 0,037 µg/kg lípido. En otros dos herbívoros (conejo y alce) de Suecia meridional, los PBB no eran detectables (nivel de detección no bien definido).

Estos resultados se han recogido a modo de resumen en la tabla 39, en página siguiente.

Tabla 39. Concentraciones de hexabromobifenilo (PBB#153) en biota, recogidos en regiones subárticas y templadas fuera de zonas próximas a Michigan.

Año de la muestra	Lugar	Especie	Tejido	Concentración µg/kg lípido
Especies acuáticas				
1979-85	Mar Báltico	Foca gris (<i>Halichoerus grypus</i>) ²	Adiposo hipodérmico	26
< 1987	Mar Báltico	Foca común (<i>Phoca vitulina</i>) ⁷	Adiposo hipodérmico	20
< 1987	~Mar del Norte	Foca común (<i>Phoca vitulina</i>) ⁷	Adiposo hipodérmico	3
< 1987	Mar Báltico	Guillemot (<i>Uria aalge</i>) ⁷	Muscular	160
1987-88	Atlántico central frente a los EE.UU.	Delfín mular (<i>Tursiops truncatus</i>) ⁸	?	14-20
< 1999	Mar del Norte	Delfín de hocico blanco (<i>Lagenorhynchus albirostris</i>) ¹⁰	?	13 (wwt)
1987	Suecia meridional	Char del Ártico (<i>Salvelinus alpinus</i>) ²	Muscular	0,42
1986	Golfo de Botnia	Arenque (<i>Clupea harengus</i>) ²	Muscular	0,092
1987	Báltico	Arenque (<i>Clupea harengus</i>) ²	Muscular	0,16
1987	Skagerak	Arenque (<i>Clupea harengus</i>) ²	Muscular	0,27
< 1988	Alemania	Peces de río (tipo medio) ¹	?	0,60
< 1988	Mar Báltico	Peces ¹	?	2,39
< 1988	Mar del Norte	Peces ¹	?	1,31
1997	Grandes Lagos de EE.UU.	Trucha de lago (<i>Salvelinus nanaycush</i>) (gama media) ⁶	Pez entero	0,19-2,08
Aves predadoras				
< 1987	Mar Báltico	Águila marina de cola blanca (<i>Haliaeetus albicilla</i>) ⁷	Muscular	280
1977	EE.UU, 29 estados	Águila calva (<i>Haliaeetus leucocephalus</i>) ⁹	Carcasa	< 0,03-0,07 (wwt?)
1977	EE.UU, 29 estados	Águila calva (<i>Haliaeetus leucocephalus</i>) ⁹	Cerebral	< 0,03-0,05 (wwt?)
1982-86	Suecia meridional	Águila pescadora (<i>Pandion haliaeetus</i>), carroñas ²	Muscular	22
2003-2004	Bélgica	7 especies de aves predadoras (gama media) ³	Muscular	2-35
2003-2004	Bélgica	7 especies de aves predadoras (gama media) ³	Hepático	2-43
1998-2000	Bélgica	Lechuza enana (<i>Athene noctua</i>) ⁵	Huevos sin empollar	1-6
1991-2002	Noruega	6 especies de aves predadoras (gama media) ⁴	Huevos sin empollar	0,2-9,4 µg/kg wwt
Herbívoros terrestres				
1986	Suecia meridional	Conejo (<i>Oryctolagus cuniculus</i>) ²	Muscular	n.d.
1985-86	Suecia meridional	Alce (<i>Alces alces</i>) ²	Muscular	n.d.
1986	Suecia septentrional	Reno (<i>Rangifer tarandus</i>) ²	Sebo (grasa)	0,037

1: EHC 152 (IPCS, 1994)./ 2: Jansson y col., 1993./ 3: Jaspers y col., 2006./ 4: Herzke y col., 2005./ 5: Jaspers y col., 2006./ 6: Luross y col., 2002.
7: Jansson y col., 1987./ 8: Kuehl y col., 1991 (tomado de US ATSDR, 2004)./ 9: Kaiser y col., 1980 (tomado de US ATSDR, 2004).
10: de Boer y col., 1999 (tomado de US ATSDR, 2004).

1.4.1.1.3. Niveles en humanos

Michigan

La exposición al hexabromobifenilo que siguió al accidente de Michigan se examinó en *EHC 152 (1994)*, así como en *US ATSDR (2004)*. Las tendencias generales que muestran los datos obtenidos se describen a continuación:

- Cerca del 100% de las muestras de tejido adiposo escogidas al azar por todo el Estado presentaban concentraciones detectables de PBB. Así, puede darse por demostrada la exposición global de los residentes de Michigan a los PBB.



- Los niveles más altos de PBB en suero (*Landrigan, 1980; Wolff y col., 1982*), leche materna (*Brilliant y col., 1978; Miller y col., 1984*) y tejido adiposo (*Wolff y col., 1982*) se encontraron en la zona del accidente (la península inferior), y los más bajos, en la península superior, la zona más alejada de la fuente.
- En comparación con los habitantes de las granjas sometidas a cuarentena, los consumidores directos de productos procedentes de esas mismas granjas y las personas que trabajaban en la producción de PBB, el grado de afectación en tejidos de la población de Michigan en general era inferior entre 1 y 3 órdenes de magnitud. Más aún, sólo el 36% de la población general, por ejemplo, tenía concentraciones de PBB en suero por encima de 1 µg/L, frente a un 78% entre los granjeros (*Anderson y col., 1979; Wolff y col., 1982*).
- Los niveles de PBB son al parecer más altos en varones que en mujeres (*Meester & McCoy, 1976; Landrigan y col., 1979; Landrigan, 1980; Wolff y col., 1978; 1980; Kreiss y col., 1982; Eyster y col., 1983*) y más altos también en niños (menores de 10 años) que en adultos (*Humphrey & Hayner, 1975; Landrigan y col., 1979; Landrigan, 1980; Barr, 1980; Wolff y col., 1982*). (Tomado de *EHS 152 (IPCS, 1994)*.)

En *EHC 152 (1994)* se describe la secuencia de hechos posterior al accidente:

- En la mayoría de los casos, las concentraciones de PBB no parecían disminuir de manera apreciable con el tiempo. *Wolff y col. (1979b)* no hallaron, en 18 meses de observación, ninguna variación significativa de los niveles de PBB en el suero de los habitantes de nueve granjas productoras de leche.
- Para 148 miembros del grupo de afectados por PBB de Michigan se disponía también de un par de muestras de suero, una tomada en 1974 y otra en 1977. Los datos indican que los niveles se mantuvieron en general estables durante un período de 13 años, con una tasa media de cambio de 16 µg/litro (*Landrigan y col., 1979*). En otro estudio del grupo de afectados por PBB de Michigan, la disminución de los niveles medios en suero entre las dos muestras a lo largo de un intervalo de un año (1977 a 1978) y otro de dos años (1977 a 1979) fue en ambos casos de sólo 1 µg/litro (*Kreiss y col., 1982*). Durante un período de cinco meses no se observó ningún cambio significativo en los niveles de PBB en el plasma de 41 residentes en granjas sometidas a cuarentena (*Humphrey & Hayner, 1975*). En cambio, *Meester & McCoy (1976)* informaron de una acusada disminución a lo largo de tres años (de 1974 a 1976) de los niveles de PBB en suero. Dichos autores descubrieron también que la disminución media de las concentraciones de PBB en el tejido adiposo de 16 individuos era de un 40% en un período de 6 meses. Durante un período de 11 años (de 1976 a 1987) no se observaron cambios de los niveles de PBB en muestras tomadas a un paciente con exposición de larga duración a los PBB desde comienzos de la década de los 70 a causa del accidente de Michigan. El nivel medio de PBB en grasa fue de 0,8 mg/kg (*Sherman, 1991*).
- En 1981 se detectó PBB en el 21% en muestras de suero en niños de Michigan de cuatro años de edad. Sus madres pertenecían a un grupo supervisado, tanto en relación con el consumo peces capturados en el Lago Michigan (nivel medio de PBB detectados en niños: 2,4 ng/ml) como en relación con la anterior exposición a los productos de las granjas puestas en cuarentena (nivel medio de los PBB detectados en niños: 3,0 ng/ml) (*Jacobson y col., 1989*). (Tomado de *EHC 152 (IPCS, 1994)*).

Otras zonas

En *EHC 152 (1994)* se subraya la falta de estudios de seguimiento procedentes de otras zonas de fuera de Michigan, dado que son escasos los datos de seguimiento disponibles sobre la población estadounidense de fuera de Michigan. Hay un estudio que trata de la población que habita en las proximidades de zonas industriales donde hubo producción o uso de PBB (*Stratton & Whitlock, 1979*), y otro estudio que se ocupa de los agricultores del Estado de Wisconsin que fueron más adelante examinados como grupo de control en conexión con los estudios sobre los PBB de Michigan (*Wolff y col., 1978*).



En todos los estudios se encontraron PBB, pero, debido a la escasez de datos, no queda claro cuál era su importancia. Los niveles más altos de PBB se encontraron en los cabellos de personas que vivían cerca de la industria relacionada. De las nueve muestras analizadas, cinco tenían niveles detectables (*Stratton & Whitlock, 1979*).

Hay muy pocos datos sobre el seguimiento de los PBB en las poblaciones de países distintos de los Estados Unidos. *Krüger y col. (1988)* informaron de la contaminación de la leche materna en Europa en relación con un estudio procedente de Renania Septentrional-Westfalia, Alemania. Se detectaron algunos congéneres de PentaBB, HexaBB, HeptaBB y OctaBB en concentraciones de 0,002 a 28 µg/kg de grasa de leche. El componente más abundante fue el PBB#153 seguido por dos isómeros de heptabromobifenilo (PBB#187 y PBB#182, respectivamente). Sólo se encontraron combinaciones diferentes en la leche donada por una mujer china y en la de una mujer que había estado expuesta a varios incendios en la industria.

Las concentraciones de PBB#153 en leche humana y de vaca, ambas recogidas en la misma región (Renania Septentrional-Westfalia), fue de 1 µg/kg y 0,03 µg/kg, respectivamente, medidos sobre base lípida (*Krüger, 1988*). (Tomado de *EHC 152 (IPCS, 1994)*.)

1.4.1.2. NIVELES EN ESPAÑA

1.4.1.2.1. Niveles en ambientes abióticos

No se ha encontrado ninguna referencia que muestre niveles de PBBs en ambientes abióticos en España. En el estudio de *Greenpeace (2003)* sobre retardantes de llama bromados en polvo de hogares se examinaron muestras recogidas en 22 hogares españoles de las zonas de Madrid, Granada, Valencia y Asturias/León. En ninguna de las muestras se encontró ningún congénere de PBB por encima del límite de detección del método analítico utilizado.

1.4.1.2.2. Niveles en biota

Tampoco en este caso existe ningún estudio de referencia que ponga de manifiesto la presencia de algún congénere de PBB en biota en España.

1.4.1.2.3. Niveles en humanos

En relación con la presencia de PBB en humanos sí existe un estudio que demuestra la presencia de estos compuestos en la población española (*Fernández y col. (2006)*). El estudio se llevó a cabo entre 20 pacientes del Hospital Universitario de Granada. Todas eran mujeres y la media de edad estaba en 59.7 años (rango entre 24-81 años). Otro dato relevante sobre el grupo de estudio es que según el índice de masa corporal, 19 de las 20 mujeres examinadas podían considerarse obesas (BMI > 28.5 kg/m²). Los análisis del tejido adiposo de las pacientes ofrecieron los siguientes resultados.

Tabla 40. Concentración de PBBs obtenida en el análisis de tejido adiposo de mujeres pacientes del Hospital Universitario de Granada (ng/g de lípido).

	PBB-52	PBB-56	PBB-80	PBB-101	PBB-103	PBB-153	PBB-154	PBB-155	ΣPBB
1	0.005	–	0.004	0.007	0.001	0.188	0.019	0.017	0.241
2	0.004	–	0.006	0.007		0.502	0.052	0.038	0.608
3	0.003	–	0.002	0.007	0.002	0.297	0.026	0.021	0.358
4	0.004	–	0.007	0.009	0.002	0.342	0.053	0.038	0.453
5	0.007	–	0.007	0.014	0.002	0.234	0.045	0.043	0.352
6	0.002	–	0.003	0.005	0.001	0.202	0.021	0.019	0.253
7	0.003	–	0.002	0.004	0.001	0.240	0.018	0.015	0.283
8	0.005	–	0.005	0.010	0.002	0.320	0.039	0.032	0.413
9	0.005	–	0.004	0.009	0.002	0.247	0.038	0.034	0.339
10	0.005	0.002	–	–	–	0.332	0.037	0.054	0.429
11	0.007	–	0.004	0.009	0.002	0.172	0.030	0.030	0.253
12	–	–	0.003	0.004	–	0.189	0.017	0.018	0.230
13	0.008	–	0.005	0.012	0.002	0.287	0.039	0.030	0.382
14	0.001	–	0.001	0.002	–	0.192	0.016	0.015	0.227
15	0.003	–	0.002	0.002	–	0.192	0.019	0.016	0.233
16	0.003	–	0.008	0.007	–	0.727	0.071	0.049	0.866
17	–	–	–	0.004	–	0.239	0.020	0.016	0.278
18	–	–	0.001	0.005	–	0.093	0.013	0.012	0.124
19	0.029	–	0.004	0.013	0.002	0.303	0.040	0.030	0.422
20	–	–	0.007	0.004	–	0.365	0.032	0.020	0.428
Mean	0.006	0.002	0.004	0.002	0.002	0.283	0.032	0.027	0.358
SD	0.006	0.002	0.002	0.004	0.001	0.137	0.015	0.013	0.162
Median	0.004	0.002	0.004	0.007	0.002	0.244	0.031	0.025	0.345
%	80	5	90	95	55	100	100	100	100

– Below the limit of quantitation.

Como puede apreciarse en la tabla, de los ocho congéneres analizados el PBB#153, PBB#154 y el PBB#155 se detectaron en todas las muestras. El valor medio del total de la suma de los ocho PBBs analizados fue 0.35 ng/g de lípido, entre un rango de valores que oscilaban entre 0.12 y 0.87 ng/g lípido. El congénere PBB#153 fue el más abundante y contribuyó al 79% del total de PBBs, seguido por los congéneres de PBB#154 y PBB#155 con una contribución del 8.9% y del 7.8% respectivamente.

Los niveles obtenidos son muy inferiores, como era de esperar, a los encontrados en la zona de Michigan, y no se pueden comparar con los resultados en Alemania del estudio de *Krüger y col. (1988)* por medir estos últimos la concentración en leche materna y no en tejido adiposo.

La relevancia de este estudio radica en que demuestra la exposición de la población española a los PBBs. Al no poderse comparar los niveles obtenidos con los de otros estudios de poblaciones no contaminadas no pueden hacerse valoraciones de cuál puede ser la causa de estos niveles. Los orígenes de los congéneres detectados en este estudio podrían ser los PBBs presentes en artículos de consumo fabricados en la época de los 70 en EEUU y Canadá, aunque también podrían ser productos de degradación del DecaBB que se fabricó en Francia hasta el año 2000 y se sabe que se utilizó en Europa. Esta última suposición no puede demostrarse debido a que en este estudio no se analizó el congénere BB#209 que es el principal componente de la mezcla DecaBB.

En conclusión, aunque este estudio demuestra la exposición a los PBBs de población española, deja muchas puertas abiertas sobre cuál puede ser la fuente de la misma.

1.4.2. NIVELES EN EL MEDIO AMBIENTE DE PBDES

En este apartado se van a recoger los resultados de los estudios más importantes realizados en relación con la determinación de la presencia en el medio ambiente de PBBs y PBDEs. Cabe destacar que no son muchos los estudios realizados en este campo, sobre todo en lo que respecta a España. Los resultados de estos estudios se han organi-

zado según el compartimiento medioambiental estudiado, así se presentará un apartado para los niveles en aire, otro para los niveles en suelos y sedimentos, otro para los niveles en lodos de depuradora, niveles en biota y por último, niveles en humanos.

1.4.2.1. NIVELES GENERALES

1.4.2.1.1. Niveles en ambientes abióticos

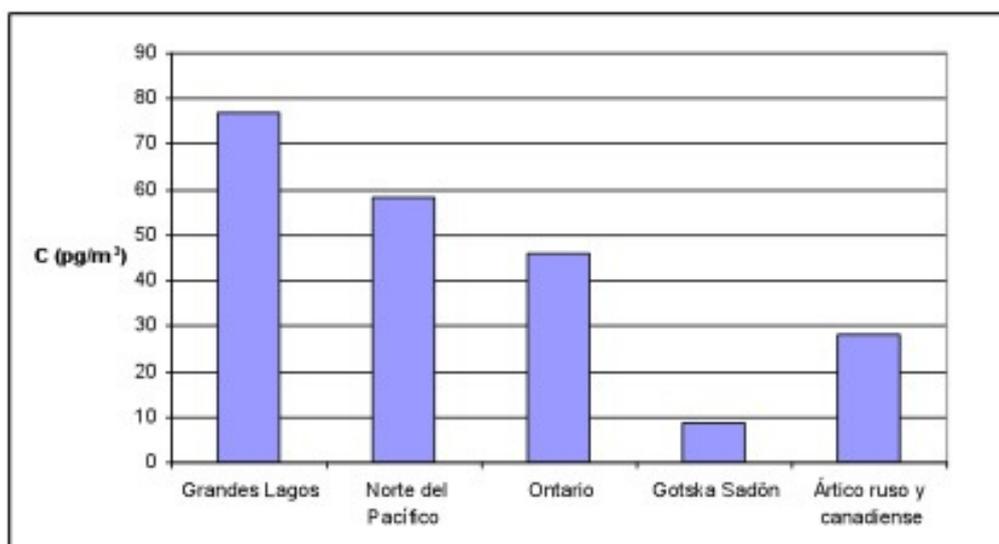
1.4.2.1.1.1. Niveles en la atmósfera

Debido a la presencia en el hogar de artículos terminados que podrían contener y emitir PBBs o PBDEs hay que hacer una diferenciación entre los estudios que examinan la presencia de estos compuestos en el aire del exterior o los que lo hacen en el interior de los hogares.

1.4.2.1.1.1.1. Niveles en aire de exterior

Existen estudios que demuestran una presencia extendida de los PBDEs en la atmósfera, tanto de zonas altamente pobladas como Europa o Norte América, así como en zonas remotas del Ártico. Los resultados de algunos de estos estudios se muestran a continuación:

Figura 29. Resultados sobre la determinación de PBDE en aire en algunos puntos del planeta. Para más información leer el texto.



En la zona de los Grandes lagos se han realizado diversos estudios sobre la presencia en aire de PBDEs. Entre 1997 y 1999, *Standberg y col (2001)* determinaron la concentración en cuatro lugares. En todas las muestras tomadas en cuatro lugares se detectó la presencia de compuestos del PBDE, principalmente de BDE-47 y BDE-99 (casi el 90% en peso), con muy pocas variaciones a lo largo del período. Las concentraciones promedio basadas en cuatro muestras de cada una de las cuatro localizaciones variaron de 4,4 pg/m³ cerca del Lago Superior en 1997 a 77 pg/m³ en Chicago en 1998. La concentración promedio de PBDE totales en el aire (1997, 1998 y 1999) para los sitios de muestreo varió de 5,5 a 52 pg/m³. Cabe decir que a medida que aumentaba el grado de



bromación de los congéneres, aumentaba la cantidad de estos que se encontraba en la fase particulada del aire, en detrimento de la fase vapor.

El estudio referente a la Zona Norte del Pacífico, realizado por *Xin-Ming Wang y col (2005)*, midió la concentración de PBDEs en el aire de zonas desde el Mar de Bohai (China, cerca de Pekín) hasta el Ártico superior. Las concentraciones totales de PBDE encontradas oscilaban entre 2.25-198.9 pg/m^3 , con una media de 58.3 pg/m^3 . Los congéneres dominantes fueron BDE-47, BDE-99, BDE-100 (todos presentes en la mezcla penta comercial) y BDE-209, en concentraciones decrecientes desde las latitudes medias a las altas, probablemente, según los autores, a raíz de la dilución, deposición y descomposición de los PBDE durante el transporte a larga distancia.

En Ontario, los estudios realizados por *Harner y col (2002)*, revelaron que los niveles de PBDE totales en el aire estaban en el orden de 3.4-46 pg/m^3 . También en esta zona, otros autores (*Butt y otros, 2004*) examinaron el contenido de PBDE de las películas orgánicas de las ventanas de interior y de exterior. El congénere dominante fue el BDE#209, aunque había cantidades importantes de los congéneres que derivan de la mezcla pentaBDE. El cálculo inverso arrojó concentraciones totales de PBDE en el aire exterior de 4,8 pg/m^3 y de 42,1 pg/m^3 para el aire del interior.

También se ha detectado la presencia de PBDEs en zonas remotas como el Ártico. Así *Ter Schure y col (2004a)* encontraron concentraciones de hasta 8.6 pg/m^3 de PBDEs durante las mediciones realizadas durante 10 semanas en el Otoño de 2001 en la Isla de Gostka Sandön, en el Mar Báltico. El sitio para el muestreo fue seleccionado por su posición central en el mar Báltico, y por la ausencia de fuentes locales puntuales de contaminación. En zonas del Ártico ruso y canadiense, las concentraciones medidas por *Alaee y col (2002)* fueron de hasta 28 pg/m^3 .

Cabe citar también, aunque no se ha reflejado en la Figura 29, el estudio realizado por *Harrard y Hunter (2004)*. Se determinó la concentración de PBDEs mediante muestreo pasivo basado en discos de poliuretano. Se recogieron muestras de 11 sitios situados en la zona central-este de Reino Unido, centrado en la ciudad de Birmingham. Los niveles medidos iban desde 1.3 hasta 6.7 pg/m^3 , encontrando concentraciones hasta 5 veces mayor en zonas urbanas que rurales. Los congéneres predominantes fueron el BDE-47 y BDE-99. En un estudio posterior los autores midieron la concentración en seis muestras del exterior de hogares en la ciudad durante los meses de Julio y Agosto de 2002 y de Abril y Mayo de 2003, encontrando concentraciones de 10-33 pg/m^3 .

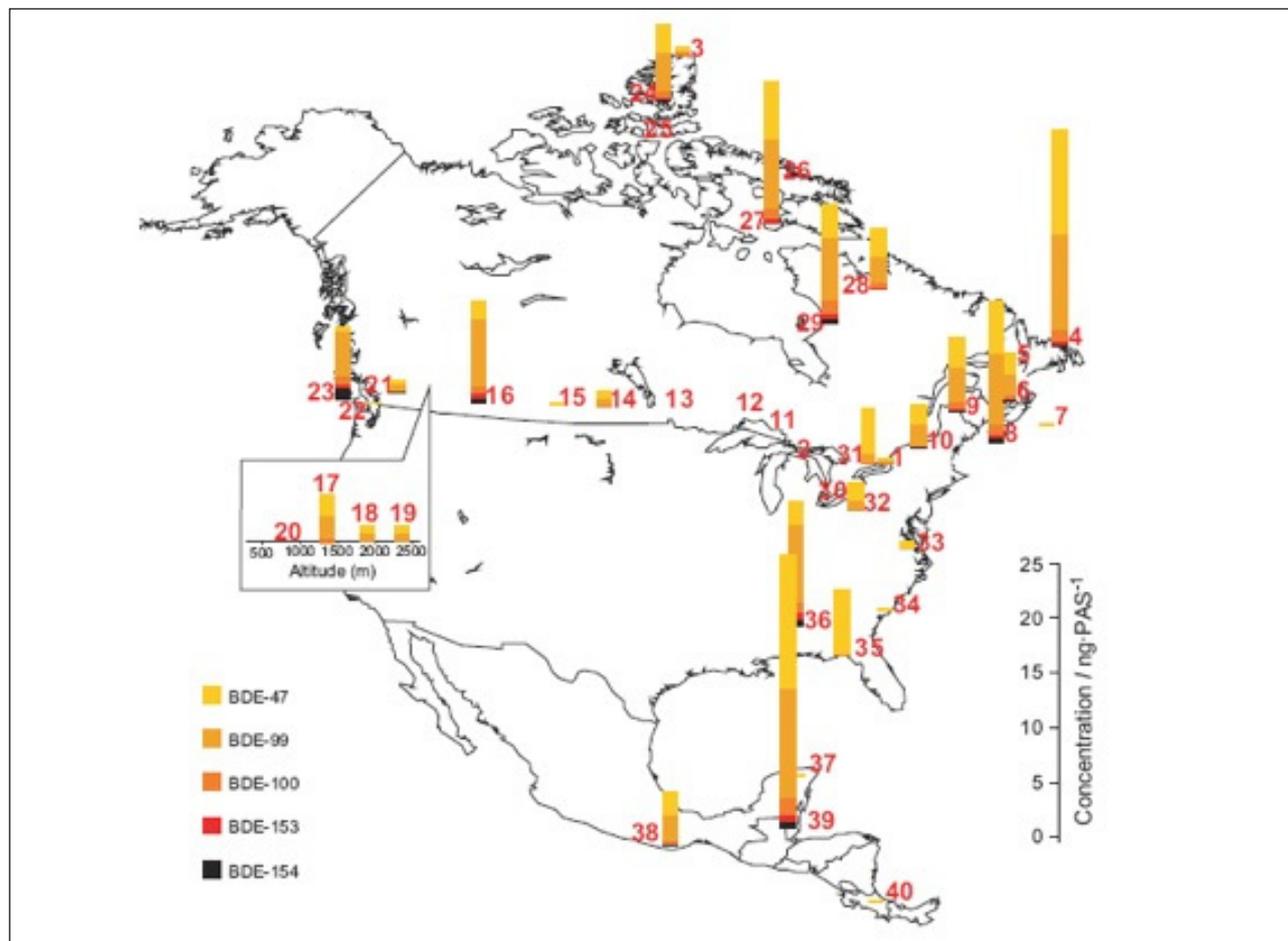
Pero sin duda los estudios más representativos y que dan una idea de la gran dispersión de estos compuestos en la atmósfera son los correspondientes a estudios de muestreo pasivo a escala continental como los que se describen a continuación.

■ Determinación de PBDEs en la atmósfera de Norte-América por muestreo pasivo (*Shen L. y col (2005)*)

Los muestreadores pasivos fueron repartidas en 40 estaciones de muestreo a través de Norte América, quedando 31 localizadas en Canadá, 5 en Estados Unidos y 4 en América Central (Sur de México, Belice y Costa Rica). Así se comprende un trayecto norte-sur que incluye 72 grados de latitud (10° a 82°) desde el Ártico hasta América Central y 72 grados de longitud (53° a 125°) en la franja de Canadá. Cuatro de las estaciones de muestreo constituyen también una franja altitudinal al sur de las montañas rocosas de Canadá, cubriendo un rango de elevación de más de 1500 m.

Los PBDEs detectados en este estudio son el BDE#47, 99, 100, 153 y 154. Los tres primeros se detectaron en más de la mitad de los sitios de muestreo, mientras que los BDE más bromados sólo se encontraron en 10 de los sitios y en concentraciones muy bajas. La distribución continental obtenida para la suma de los cinco PBDEs se muestra en la siguiente figura:

Figura 30. Concentración media anual del total de PBDEs en los muestreadotes pasivos (verano 2000-2001).



Como se puede observar, se encuentran ampliamente dispersos por toda la atmósfera Norteamericana. Los congéneres predominantes fueron el BDE#47 y el BDE#99 con concentraciones que van desde los 0.05 a 12 ng PAS⁻¹ y 0.02 a 9.5 ng PAS⁻¹, respectivamente. Se cree que la principal fuente a la atmósfera de PBDEs se da en los núcleos de gran densidad de población (*Hale y otros, 2003; Watanabe y Sakai, 2003*), no así la distribución espacial observada en este estudio, que muestra claramente que no existe esa relación a la proximidad de los centros urbanos e industriales. El mayor nivel se encontró en la pequeña ciudad de Belmopan (Belice). Los valores intermedios pertenecen a ciudades como Toronto, aunque también se encontraron valores similares en sitios remotos de Canadá como Bonavista, Newfoundland, Kejimikujik, Nova Scotia y Cabo Dorset. Los niveles de PBDE en estos sitios son claramente mayores que en Toronto, lo que está en desacuerdo con lo recogido por otros autores. *Strandberg y otros, (2001)* recogieron que las concentraciones en Chicago eran de 4 a 7 veces mayores que las recogidas en tres sitios rurales de la región de los Grandes Lagos en 1999; *Gouin y otros (2005)* encontraron valores 5 veces superior en Toronto que en las zonas rurales contiguas en la primavera de 2002.

En este estudio se sugiere que aparte de los grandes núcleos de población podría haber otras vías para explicar la presencia de PBDEs en las muestras. Está ampliamente aceptado que las plantas de fabricación de productos que contengan retardantes de llama bromados y el uso y reciclaje de polímeros o productos tratados con PBDEs son fuentes a la atmósfera (*Hale y otros, 2002; Watanabe y Sakai, 2003; Klemmlein y otros, 2003*). También existen indicaciones de que los episodios de combustión incontrolada pueden aumentar temporalmente la concentración de PBDEs en zonas no urbanas. Un ejemplo de este hecho es el medido en el Ártico en 1994 por *Alaee y otros (2003)*, que en-

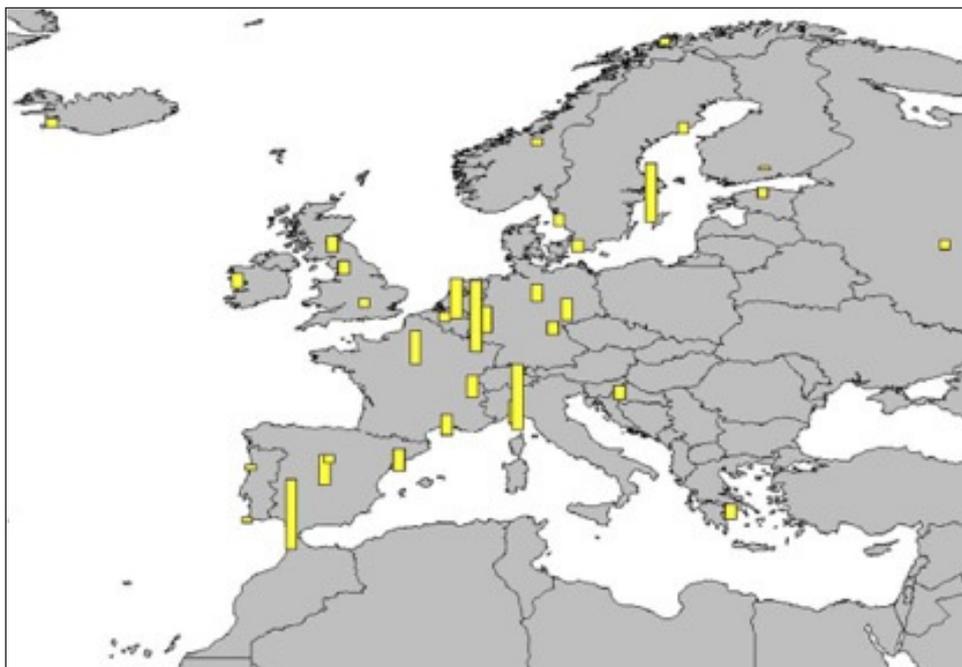
contraron concentraciones demasiado altas (700 y 2000 pg/m^3) en zonas muy remotas (*Alert y Tagish*), que podrían estar relacionados con quema de basura en las cercanías. *Farrar y col, 2004*; detectaron un pico bastante pronunciado en la concentración de PBDE en la atmósfera durante una noche en la que es tradición hacer hogueras en Inglaterra. Por tanto, si alguno de los medidores pasivos ha estado cerca de algún fuego abierto, existe la posibilidad de que el medidor se haya encontrado con corrientes de alta concentración de PBDE, lo que dificulta encontrar el gradiente que debería existir entre las zonas urbanas y las rurales o remotas. Fuegos al aire libre de residuos de carcasas ocurren muy a menudo en zonas no urbanas de Norte América, así como en zonas tropicales y en comunidades remotas del Ártico. Esta podría ser la razón de la alta concentración encontrada en Belmopán.

■ Determinación de PBDEs por muestreo pasivo en Europa (*Farrar y col (2005) y Jaward y col (2005)*)

Con la finalidad de conocer más a fondo el comportamiento de los POPs, se diseñó una campaña de muestreo pasivo a través 19 países Europeos, recogiendo muestras en 38 puntos distintos (*Farrar y col. (2005)*). La exposición de los captadores pasivos fue de 7 días, y se resorbieron y analizaron PCBs, PBDEs, PCNs, PAHs, lindano y HCB.

Los PBDEs analizados en este estudio fueron el BDE#47 y el BDE#99. De los dos congéneres de BDE, el segundo se encontró en todas las muestras de aire analizadas. Los resultados de las mediciones, como suma de ambos compuesto se muestran en la siguiente figura.

Figura 31. Cantidad de PBDE (47 y 99) en la muestra expresada como $\text{pg}/\text{muestra}$. La mayor barra corresponde con 760 $\text{pg}/\text{muestra}$.

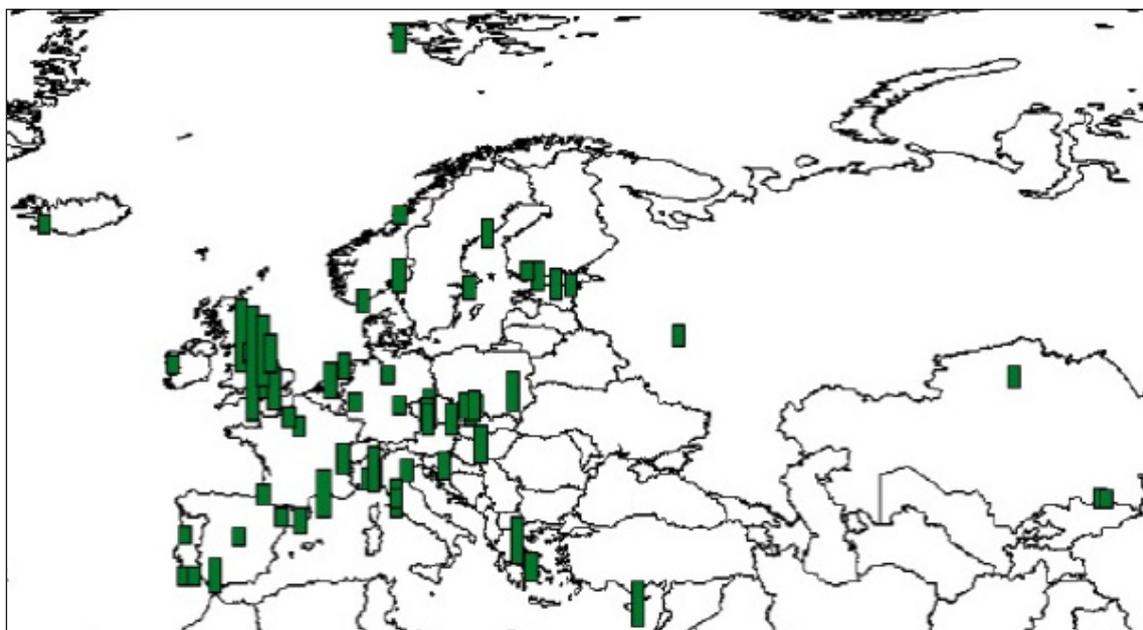


Los valores más altos corresponden con grandes núcleos de población como Estocolmo (Suecia), Génova (Italia) y Sevilla (España). Las zonas costeras remotas (Irlanda y Noruega) presentan niveles menores.

Las concentraciones derivadas del muestreo oscilan entre 25-410 pg/m^3 . La bibliografía apunta a que la zona de mayor uso de los PBDEs es Reino Unido; pero la concentración encontrada en las zonas de este país no es alta en comparación con otros puntos. La razón que se da en el estudio es que es posible que durante el periodo de medición entrara una masa de aire fresco por el oeste desde el Atlántico.

Estos resultados pueden compararse con otro estudio de muestreo pasivo realizado también en Europa (Jaward y col. 2005) en el que se midieron los siguientes PBDEs: BDE#28, BDE#47, BDE#49, BDE#75, BDE#99, BDE#100, BDE#153 y BDE#154. Los resultados obtenidos muestran algunas diferencias con los anteriores, como por ejemplo los niveles de concentración en algunas zonas estudiadas. En este segundo estudio, los valores de contaminación se cifran entre 0.5 y 250 pg/m^3 (los congéneres que aparecieron con mayor concentración fueron el BDE#47 y el BDE#99), alcanzando los máximos en las muestras de Gran Bretaña (Figura 32). Estas diferencias podrían estar causadas por hechos relacionados con las pautas de experimentación llevada a cabo en ambos estudios. En el primero se utilizaron muestras pasivas de EVA (polímero plástico) y en las segundas se utilizaron discos de poliuretano. Otra diferencia está en el tiempo de exposición de la muestra, en el primero se muestreó durante una semana (13 Junio-20 Junio de 2002) y en el segundo el tiempo de exposición fue mayor (15 Junio-30 Julio de 2002). Esta podría ser la causa principal de las diferencias existentes.

Figura 32. Cantidades de PBDE presentes en la muestra en el estudio de Jaward y col. (2005).
La barra de mayor de tamaño equivale a 43 ng/muestra.



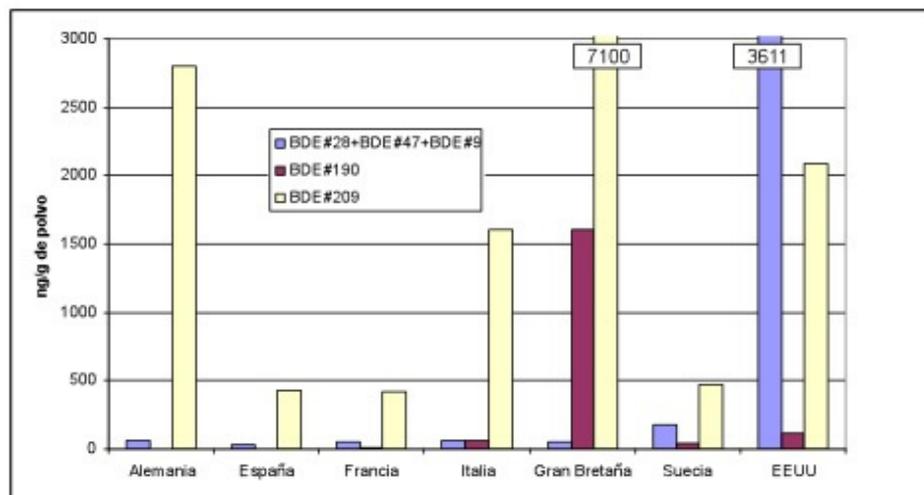
Pero ambos estudios presentan algunas similitudes, como por ejemplo que las concentraciones en los grandes centros urbanos como Milán, Génova, Bilthoven, Atenas o Sevilla presentaron valores de concentración altos en comparación con el resto de zonas muestreadas.

1.4.2.1.1.1.2. Niveles en aire de interiores

Como ya se ha comentado anteriormente, debido a que los retardantes de llama objeto de estudio se encuentran formando parte de artículos terminados en el hogar, es posible que desde estos se produzca una migración hacia el entorno más cercano. Debido a las propiedades físico-químicas de las sustancias (baja presión de vapor y altos valores de K_{ow}), parece más probable encontrar a los PBBs y PBDEs asociados con la fracción particulada del aire del interior de los hogares, es decir, con el polvo.

En el siguiente gráfico se han recogido algunos valores de concentración de PBDEs en polvo de hogares, encontrados en diversos estudios.

Figura 33. Concentración de PBDEs en polvo de hogares de distintos países.

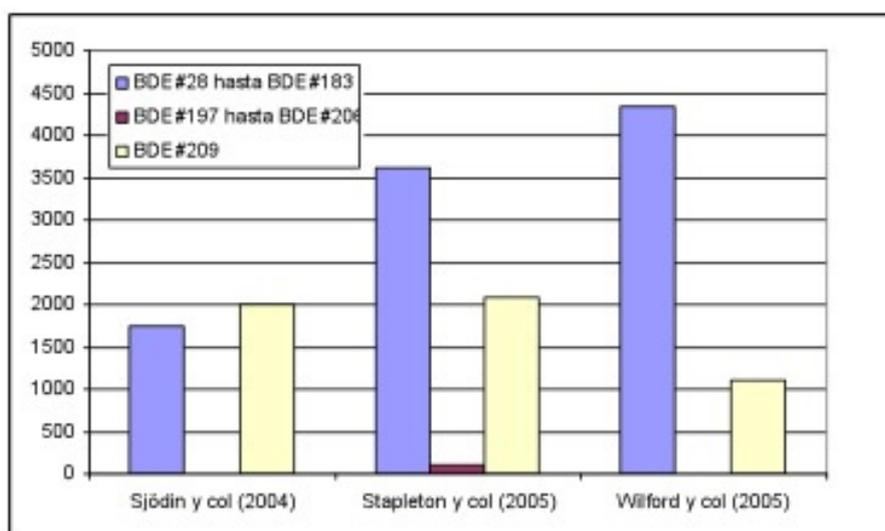


Las concentraciones de los hogares de Alemania, España, Francia e Italia, son el resultado de un estudio realizado por *Greenpeace* en el año 2003 en el que se recogieron muestras de hogares (58 muestras de Francia, 22 de España, 5 de Alemania y 1 de Italia) de distintas zonas de los países señalados. Los valores representados son la mediana de las concentraciones detectadas. El estudio de Gran Bretaña fue realizado con anterioridad, y en él se analizó el polvo de 100 hogares.

Los valores recogidos para Suecia pertenecen a un estudio realizado en el polvo de 5 hogares por *Karlsson y col (2006)*; y los de EEUU son el resultado del análisis del polvo de 17 hogares realizado por *Stapleton y col (2005)*.

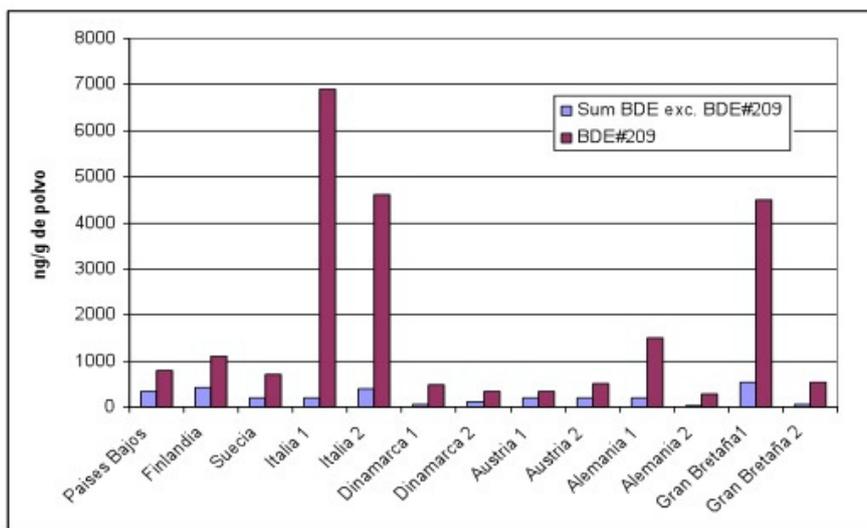
Como se puede observar en la figura, los niveles del total de PBDEs en Gran Bretaña y EEUU son los mayores niveles encontrados. Esto estaría de acuerdo con el hecho de que la legislación referente a la inflamabilidad de materiales en el hogar en estos países es mucho más restrictiva que en el resto. En todas las muestras analizadas (excepto para EEUU) el congénere predominante es el BDE-209, principal componente de la mezcla DecaBDE, lo que indicaría un uso más extensivo de esta mezcla comercial con respecto al resto. Sin embargo, en EEUU la mezcla que aparece en mayor concentración es el PentaBDE. Esta tendencia se repite en otros estudios llevados a cabo en Norteamérica (ver siguiente Figura), lo que hace pensar que al menos en los años más recientes en Europa se ha preferido la mezcla DecaBDE para la ignifugación de materiales y en EEUU todavía se utilizó la mezcla Penta. Cabe decir que los análisis de todos los estudios descritos arriba fueron positivos para alguno de los congéneres en todas las muestras analizadas.

Figura 34 Resultados del análisis de polvo de hogares en Norte América. Alta presencia de los congéneres de la mezcla PentaBDE.



Otro estudio interesante, y que muestra la alta presencia de PBDEs en el aire del interior, más concretamente en el polvo, es otro estudio realizado por *Greenpeace*, en este caso en el polvo recogido de edificios gubernamentales de ocho países de la UE. Los resultados pueden analizarse en la siguiente figura:

Figura 35. Concentración en el polvo de edificios gubernamentales de países de la UE.



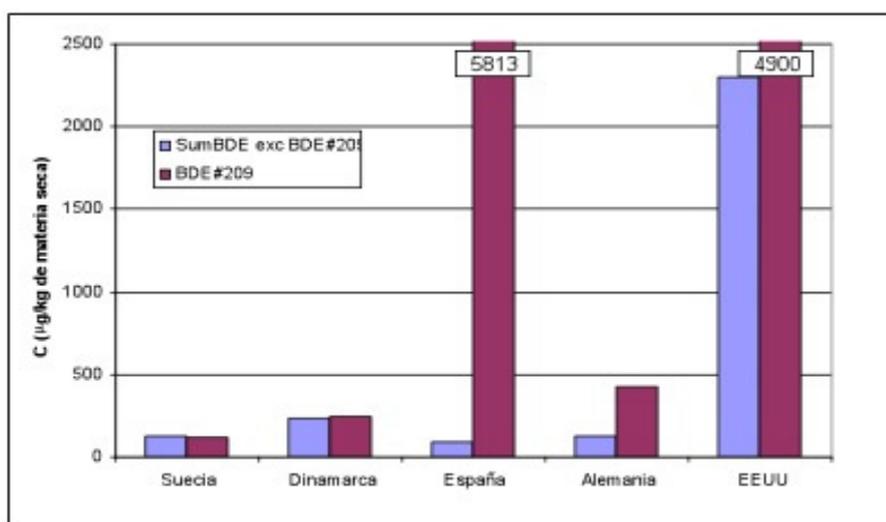
Los congéneres analizados en este estudio fueron: TriBDEs (BDE#28), TetraBDEs (BDE#47, BDE#66, BDE#71, BDE#75, BDE#77), PentaBDEs (BDE#85, BDE#99, BDE#99, BDE#100), HexaBDEs (BDE#138, BDE#153, BDE#154), HeptaBDEs (BDE#190) y DecaBDE (BDE#209). Como en los estudios en hogares europeos,

el congénere predominante es el DecaBDE y comparando los valores no se aprecian grandes diferencias. Del resto de congéneres presentes en el polvo, en todas las muestras los que presentaron mayor concentración fueron el BDE#47 y el BDE#99, que son los principales componentes de la mezcla PentaBDE. El Hepta#190, que podría ser significativo de la mezcla OctaBDE se encontró en todos los casos por debajo del límite de detección del método. Como puede observarse las mayores concentraciones se encontraron en Italia y en Gran Bretaña.

1.4.2.1.1.2. Niveles en lodos de depuradora

No son muchos los estudios realizados en la determinación de PBDEs y PBBs en lodos de depuradora. Las únicas referencias encontradas de nivel de estos contaminantes se muestran en la siguiente figura:

Figura 36. Concentraciones de PBDE en lodos de depuradora en estudios realizados en distintos países.



Los valores representados para Suecia son el resultado del análisis de 50 lodos de depuradora en el año 2000 dentro de un plan de vigilancia llevado a cabo por la *Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Suecia*. Las muestras se recogieron de las EDARs



de Estocolmo, Gothenburg y Malmö, que son las ciudades principales del país. El BDE#209 fue el congénere predominante en todas las muestras analizadas, y los congéneres BDE#47, BDE#99, BDE#100, BDE#153 y BDE#154 se encontraron en todas las muestras en composiciones similares a la mezcla comercial de PentaBDE *Bromkal 70-5DE*, lo que indica que el uso de esta mezcla podría ser la fuente de estos PBDEs encontrados. En esta misma vigilancia se analizó y encontró un congénere de PBB, el BB#209, que se presentó con una concentración media de 5.6 µg/kg de materia seca en un rango de n.d.-10 µg/kg de materia seca. La presencia de este congénere, característico de la mezcla comercial DecaBB, está justificada, ya que en Francia se estuvo fabricando este producto hasta Septiembre de 2000.

Los niveles de Dinamarca (*Christensen y col (2003)*) se encontraron en un lodo de depuradora de Bjergmarken en Roskilde. Como en los análisis suecos, el congénere que se presentó en mayor concentración fue el BDE#209 con una concentración de 248 µg/kg de materia seca, el resto de congéneres analizados sumaron una cantidad de 238 µg/kg de materia seca.

El estudio español fue llevado a cabo por *Fabrellas y col (2004)* en 6 EDARs durante 2002. Como puede observarse el nivel de BDE#209 en los lodos españoles es muy superior a los de los otros estudios. Esto podría ser debido a que uno de los lodos analizados pertenecía a la depuradora de una zona principalmente textil, en la que se sabe se utiliza la mezcla comercial DecaBDE. Con respecto a los demás congéneres de BDE, las concentraciones son similares a los otros estudios (88.15 µg/kg de materia seca).

El estudio correspondiente a Alemania (*Knoth y col (2004)*) se llevó a cabo durante Marzo de 2002 y Junio de 2003 mediante el análisis de 39 lodos de depuradora de 11 EDARs distintas de la provincia de Rhein. Como en los demás estudios, el congénere dominante fue el BDE#209, con una concentración media de 429 µg/kg de materia seca (en un rango de 97.1-2217 µg/kg de materia seca). También en este estudio se encontró que en todas las muestras analizadas la composición del resto de los congéneres era parecida a la mezcla PentaBDE, lo que indica que también en Alemania se ha utilizado este producto.

Por último, queda por analizar el estudio realizado en los EEUU (*Hale y col (2001)*). Los valores de DecaBDE también son bastante altos, seguramente por la misma razón que en los lodos españoles. En el caso estadounidense vuelven a aparecer de nuevo concentraciones de congéneres relacionados con la mezcla PentaBDE más altos que en Europa, lo que ayuda a confirmar la teoría de que el uso de esta mezcla en EEUU ha sido más extensivo que en Europa.

1.4.2.1.1.3. Niveles en sedimentos

Existen más estudios realizados sobre la determinación de PBDEs en sedimentos que los que en el caso de lodos de depuradoras. Los más representativos se reúnen a continuación.

Lacorte y col. (2003) determinaron la presencia de PBDEs en los ocho ríos más grandes de Portugal. Se detectó la presencia de contaminantes en las 32 muestras analizadas. Las máximas concentraciones se encontraron en sedimentos recogidos en zonas urbanas e industriales. Se encontraron diferencias de concentración en los ríos, aumentando la concentración en la desembocadura de los mismos (el Tajo a su paso por Lisboa presentó una concentración de 21 µg/kg en base seca) y disminuyendo en los sedimentos costeros hasta valores de 0.5 µg/kg en base seca.

De la Cal y col. (2003) determinaron la presencia de 7 congéneres de PBDE (47, 99, 100, 118, 153, 154 y 183) en los sedimentos de dos ríos y en cinco muestras de sedimentos marinos alrededor de Barcelona y Tarragona. Los valores de concentración encontrados para el total de BDE oscilaba entre 0.86 y 2.49 µg/kg en base seca. En las muestras de sedimento de río el congénere que se presentó en mayor concentración fue el BDE#99, seguido del BDE#183, mientras que en los sedimentos marinos el congénere predominante era el BDE#183. La presencia mayoritaria de estos dos congéneres apunta a un mayor uso de la mezcla octa PBDE en la zona. En 2002, *Eljarrat y col.* determinaron la presencia del congénere 209 en cinco sedimentos de río y ocho marinos en la misma zona de estudio. El compuesto



se detectó en todas las muestras analizadas con concentraciones que iban desde 2.1 hasta 40 ug/kg para los sedimentos ribereños y desde 3.0 hasta 132 ug/kg (todos valores en base seca) para los sedimentos marinos. En general, para los dos estudios, las concentraciones encontradas eran similares a las determinadas por Sellström y col. (1998) en el Río Viskan (Suecia), con valores de 68 a 390 ug/kg en base seca. *Eljarrat y col. (2004)*, en otro estudio posterior, analizaron la presencia de 7 congéneres de BDE (47, 100, 118, 153, 154, 183 y 209) en los sedimentos de 4 sitios del Río Cinca. El rango de concentraciones encontradas variaba entre 2.5 y 42 ug/kg en base seca, siendo el BDE#209 el congénere dominante.

Moche y Stephan (2003) determinaron la presencia de 17 congéneres en 13 muestras de sedimentos y otras dos de partículas en suspensión en el Río Danubio a su paso por Austria. Las concentraciones encontradas para los sedimentos fueron 0.29 - 10.4 ug/kg y para el material en suspensión 0.38 y 1.1 ug/kg (todos valores en base seca). En los sedimentos se encontró mayoritariamente a los congéneres BDE#47 y BDE#99, mientras que en el material en suspensión los compuestos más representativos fueron el BDE#181 y el BDE#183.

Sawal y col. (2004) estudiaron la presencia de BDEs en sedimentos superficiales en el Río Elba, tanto en Alemania como en la República Checa. El congénere dominante, representando casi el 80% del Σ BDE, fue el BDE#209 con concentraciones desde 0.5 hasta 17 ug/kg en base seca. En la República Checa, algunas muestras presentaron un mayor porcentaje de los congéneres del tetra al hexa, lo que podría indicar fuentes puntuales de la mezcla penta-BDE.

Kilemade y col. (2004) analizaron la presencia de BDEs en sedimentos superficiales con un tamaño de partícula menor a 63 μ m en tres sitios distintos del Puerto de Cork en Irlanda. Se detectó PBDE en dos de los tres sitios analizados con concentraciones bajas (1.8 y 1.9 ug/kg en base seca).

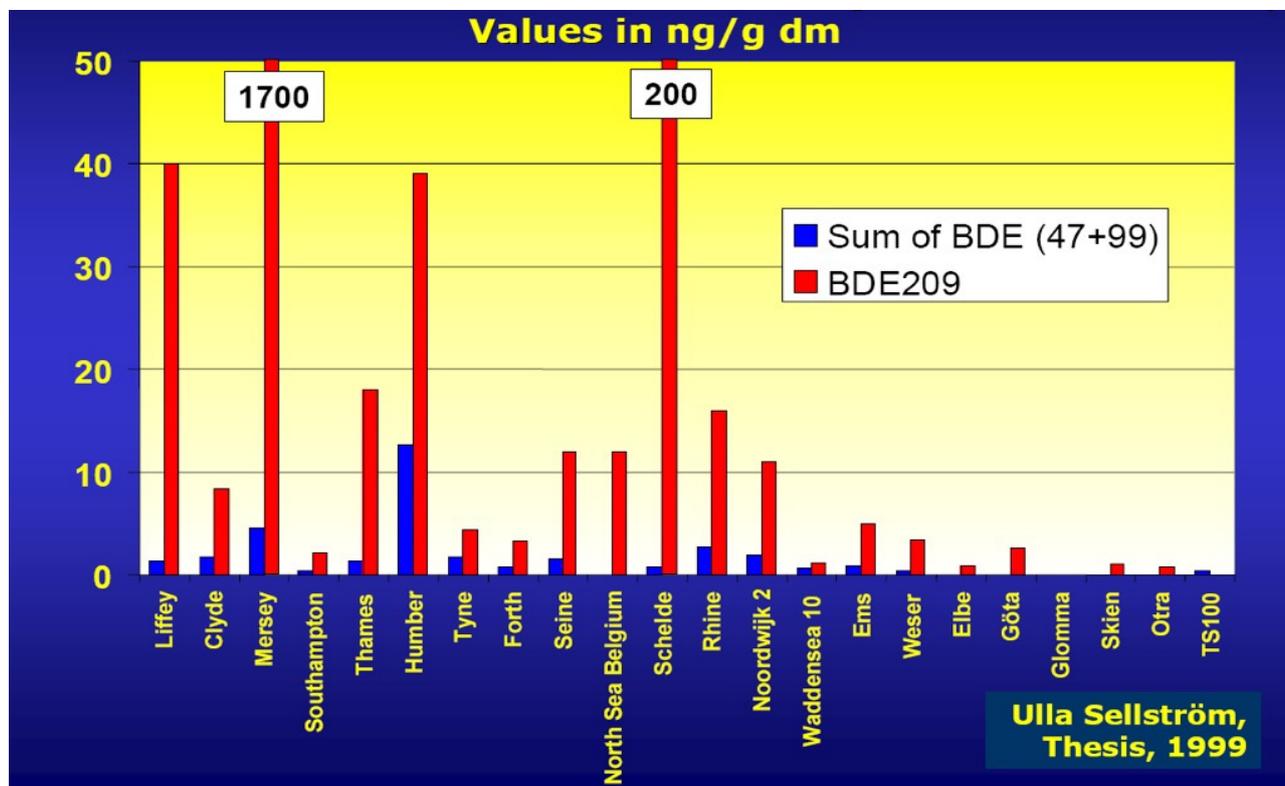
Schlabach y col (2004) determinaron BDEs en los sedimentos del Lago Mjøsa, en Noruega. Las concentraciones observadas fueron 0.6-27 ug/kg en base seca, correspondiendo las mayores concentraciones en la entrada de agua al lago por el Norte y las menores para la salida por el Sur.

Zegers y col. (2003) recogieron columnas de sedimentos de tres sitios distintos del Oeste de Europa. Se tomaron muestras de Drammenfjord (Noruega), del oeste del Mar Wadden (Países Bajos) y del Lago Woserin (Alemania). El estudio de las muestras reveló una dependencia en la distribución de los BDEs desde el comienzo de su utilización, así la mezcla pentaBDE se presenta claramente a principios de los 70 y la mezcla octaBDE sólo aparece a finales de los 70, lo que está de acuerdo con los datos de la producción industrial de estas dos formulaciones. En las muestras de Países Bajos y Alemania los niveles de concentración de la mezcla pentaBDE dejaron de detectarse en las capas recientes (1995-1997), mientras que en las muestras de Drammenfjord estaba todavía aumentando en 1999.

En el año 2000, en el estuario Scheldt, se analizó el contenido en BDE de dos columnas de 50 cm de sedimento. Las concentraciones de las dos columnas fueron 1.4-179 y 1.4-272 ug/kg en base seca, respectivamente. La composición encontrada corresponde con la mezcla pentaBDE.

Por último, y para afianzar el hecho de que la presencia de PBDEs en sedimentos está muy extendida, se muestran los resultados obtenidos por *Ulla Sellström (1999)* en el análisis de sedimentos en estuarios europeos:

Figura 37. Concentraciones de PBDEs en sedimentos superficiales de estuarios en el Oeste de Europa.



Las mayores concentraciones se dan en los estuarios de Scheldt y en Mersey. La primera es una zona de producción de retardante de llama y gran presencia del sector textil (Amberes, Bélgica) y la segunda es una zona muy poblada de Inglaterra, también con una gran tradición textil.

1.4.2.1.1.4. Niveles en suelos

En relación con la presencia de PBDEs en suelos, no se han encontrado muchas referencias al respecto. Los únicos estudios encontrados se resumen a continuación.

En un estudio llevado a cabo en Suecia, se analizó la concentración en PBDEs (BDE#47, #66, #99, #100, #153, #154 y #183) de suelos tratados con lodos de depuradora (1-3 toneladas de materia seca por ha y año (t/ ha-año)) y suelos no tratados (suelos de referencia) en tres estaciones de investigación agrícola (*Matscheko y col (2002)*). También se han recogido muestras de dos granjas privadas, una de ellas tratada con lodos de depuradora durante los años 1978-1982 a razón de 25 t/año (durante este mismo periodo una industria textil que usaba PBDE en su producción estaba conectada a la EDAR municipal), y la otra se inundó antes del verano por la subida del Río Viskan, del que se sabe tiene una alta concentración de BDEs (*Sellström y col, 1998*). En las estaciones de estudio, los suelos de referencia presentaron una concentración de 29-95 ng/kg en base seca, mientras que los suelos tratados con lodos de depuradora contenían de 75 a 930 ng/kg de material seco. En la granja tratada con suelos de depuradora, había partes de suelo con concentraciones totales de hasta 840000 ng/kg de materia seca. Los suelos de la granja inundada presentaron un contenido de 4000 ng/kg en base seca. Los resultados muestran que el tratamiento del suelo agrícola con lodos de depuradoras es una fuente de contaminación para los mismos y que la persistencia de los PBDEs en el suelo es muy grande.



Se identificaron las concentraciones de PBDE en muestras de suelo recogidas a lo largo de una sección transversal latitudinal a través del Reino Unido y Noruega, en zonas boscosas remotas/rurales (de coníferas y árboles de hoja caduca) y en zonas de pastoreo (*Hassanin y otros 2004*). Las concentraciones de la BDE oscilaron entre 65 y 12.000 ng/kg de peso seco. Los congéneres de BDE: BDE#47, BDE#99, BDE#100, BDE#153 y BDE#154, que abarcan la mayor parte de los componentes del pentaBDE comercial, predominaron en el patrón de congéneres promedio en los suelos. Esto se interpretó como una comprobación de que la transferencia de los congéneres de los materiales tratados con el producto comercial, desde la fuente al aire y luego al suelo, se produce básicamente con la misma eficiencia, y que existe muy poca degradación de los congéneres por procesos que actúan ya sea durante el transporte atmosférico o dentro de los mismos suelos. Se comprobó el fraccionamiento latitudinal de los congéneres del BDE, con cantidades relativas de BDE#47 y un aumento de los congéneres más livianos hacia el norte (al incrementar la distancia desde las áreas fuente), mientras que disminuía la proporción del BDE#99 y de los congéneres más pesados. Al graficar las concentraciones de los congéneres de BDE con respecto al porcentaje de materia orgánica del suelo, se obtuvieron distintas pendientes para los distintos congéneres. En general, se observaron pendientes más pronunciadas para los congéneres más livianos, como el BDE#47, lo que indica que han experimentado un cierto grado de intercambio aire-superficie (“saltos”); en tanto, las de los congéneres más pesados, como el BDE#153, fueron cercanas a cero, lo que indica que tras la deposición el suelo los retiene en forma más efectiva.

1.4.2.1.2. Niveles en biota

Existen suficientes estudios realizados en aves y mamíferos marinos y terrestres, mariscos y peces para afirmar que los PBDEs se encuentran ampliamente diseminados en el medio ambiente. En el siguiente cuadro se han recogido los resultados obtenidos por algunos autores:

Tabla 41. Niveles de PBDEs en distintas partes del mundo (LW = peso de lípidos, DW = peso seco).

País / Región	Organismo/compartimento	Niveles de PBDEs	Referencias	Comentarios
Canadá	Microgado	77 ng/g LW	Law y otros 2003	
Lago Chilika, India	Delfín de Irrawaddy	0,12-0,78 ng/g LW	Kannan y otros 2005	Especies amenazadas
Hong Kong	Delfín de joroba del Indo-Pacífico	33,6-720 ng/g LW	Ramu y otros 2005	Aguas costeras 12% de Σ PBDE
Reino Unido	Delfín de pico blanco	1480 ng/g LW	Law y otros 2003	Especie amenazada
Hong Kong	Marsopa sin aletas	27,6-117,6 ng/g LW	Ramu y otros 2005	Aguas costeras 12% de Σ PBDE
Japón	Oso marino septentrional	2,64-4,56 ng/g LW	Kajiwara y otros 2004	Costa del Pacífico 12% de Σ PBDE
Svalbard, Ártico noruego	Oso polar	0,7-4,7 ng/g LW	Gabrielsen y otros 2004	
Ártico canadiense	Oso polar	1,04-11,3 ng/g LW	Muir y otros 2006	
Bjørnøya, Ártico noruego	Gavión hiperbóreo	0-7,9 ng/g LW	Herzke y otros 2003	
Noruega	Águila marina de cola blanca	6-184 ng/g LW	Herzke y otros 2005	En huevos. Especie amenazada
Suecia	Halcón peregrino	110-9200 ng/g LW	Lindberg y otros 2004	Especie amenazada
Australia	Ballena cabeza de melón	4,8 ng/g LW	Law y otros 2003	
Canadá	Ballena beluga	108 ng/g LW	Law y otros 2003	Especie vulnerable
Países Bajos	Mejillones	0,3-11 ng/g LW	Law y otros 2003	Agua dulce

Pero quizás en el caso de compartimentos bióticos sean más interesantes los estudios que muestran las tendencias espaciales y temporales de PBDEs. En esta línea podemos encontrar el estudio realizado por *Uneo y col. (2005)* en el que se investigó cual es la distribución global de PBDEs utilizando como bioindicador al atún listado (*Katsuwonus*

pelamis). Para ello se determinó la presencia de PBDEs en el tejido muscular de individuos de esta especie recogidos en las aguas mar adentro de las costas de Japón, Taiwán, Filipinas, Indonesia, Seychelles, y Brasil y en el interior del Mar de Japón, en el Este y Sur del Mar de China, en el Océano Índico y en el Norte del Océano Pacífico. Se detectó PBDEs en la mayoría de las muestras analizadas en concentraciones que oscilaron desde < 0.1 a 53 ng/g de lípido, lo que indica una extendida contaminación marina por estos compuestos. Las mayores concentraciones se encontraron en las muestras recogidas en el hemisferio Norte, probablemente debido al mayor uso de estas sustancias en regiones situadas en esta parte del planeta (Norte América, China y Japón y Europa). Las mayores concentraciones se encontraron en las muestras recogidas en las aguas del Este del Mar de China (por encima de 53 ng/g), en la que se sitúan algunos países en desarrollo con una alta producción de aparatos eléctricos y electrónicos que se suponen son los focos de emisión al medio marino.

Otro estudio que analiza el reparto de estas sustancias en el medio marino es el realizado por Greenpeace en 2005, esta vez utilizando como bioindicador de contaminación a anguilas europeas. Se recogieron muestras de anguilas en 20 localizaciones europeas distintas (lagos, ríos y desembocaduras de ríos) que pueden observarse en la siguiente figura:

Figura 38. Mapa de las localizaciones de las 20 muestras de anguilas.



De los 11 congéneres de PBDE cuantificados, no se encontraron a 3 de ellos (BDE#17, 85 y 138) en ninguno de los veinte grupos de muestras en niveles por encima del límite de detección (0.125 ng/g en peso fresco, ppb). Otros 3 congéneres (BDE#28, 66 y 183) sólo fueron hallados en una o dos de las muestras. Los congéneres predominan-

tes, tal y como se podía esperar debido a su utilización histórica, potencial bioacumulativo y resistencia a la degradación fueron los congéneres tetra y pentabromados señalados en las Figuras 39 y 40 (BDE#47 y BDE#99/100).

En el caso del BDE#47, las concentraciones iban desde por debajo de los límites de detección en dos de las muestras (France 1, del Etang de Thau, e Ireland 2, del río Owengarve) hasta 46 ppb en el único grupo de muestras del Reino Unido (Río Thames). Los niveles de BDE#99 y 100 fueron, por lo general, más bajos (<0.125–3.2 ppb y <0.125–12 ppb respectivamente), en coherencia con las pautas habitualmente registradas. Aparte de la muestra del Reino Unido, las siguientes concentraciones más altas fueron registradas en muestras del Río Tevere en el centro de Roma (Italy 1), del Hollandsdiep (Netherlands 3) y del Río Main cerca de Bamberg (Germany 2). Los niveles más bajos, aparte de las muestras de Francia e Irlanda, se registraron en la muestra Netherlands 1 (pescada en el Harinxmakanaal) y el único grupo de muestras de Polonia (recogido de la región relativamente rural de los Grandes Lagos Mazurianos). Los resultados de BDE#47 y de BDE#99/100 se ilustran abajo:

Figura 39. Concentraciones de BDE#47/99/100 en anguilas europeas expresadas en peso total.

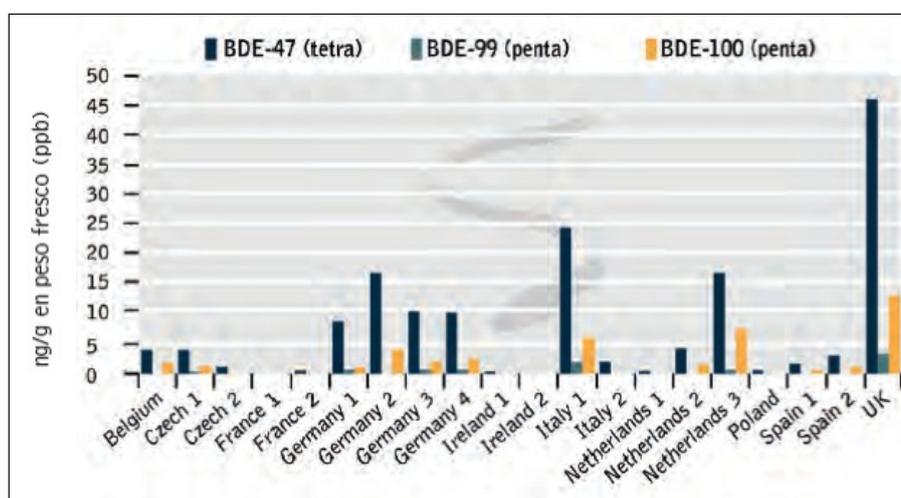
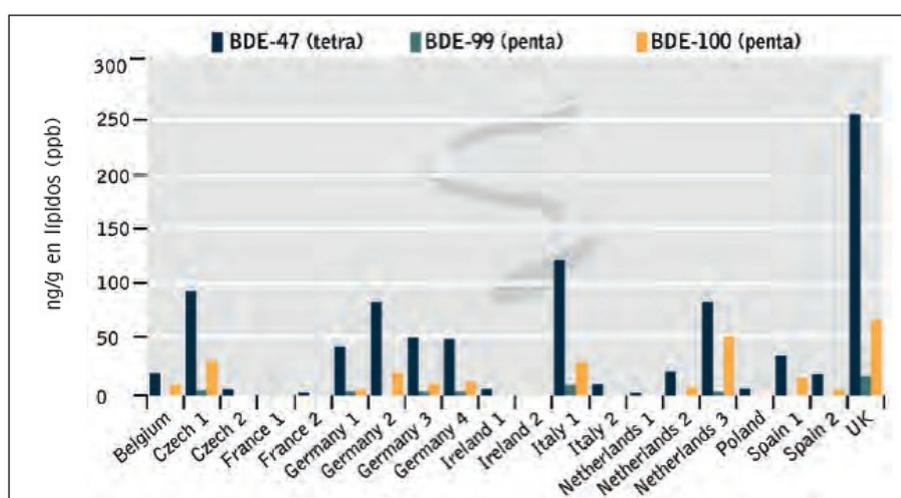


Figura 40. Concentraciones de BDE#47/99/100 en anguilas europeas expresadas en peso de lípidos.



En general, estos datos ilustran la contaminación generalizada de los sistemas acuáticos con retardantes de llama bromados, especialmente con las formas más bioacumulativas de tetra-BDE, así como su capacidad de acumularse en los tejidos musculares de la anguila europea (*Anguilla anguilla*).

La totalidad de los 20 grupos de muestras analizados contenía residuos detectables de al menos un compuesto de retardante de llama bromado.

Existen también estudios que analizan la tendencia de la concentración de PBDEs, esta vez con el tiempo, de algunas especies en la zona de estudio. En el estudio realizado por *Norstrom y col. (2002)* se analizó la presencia de

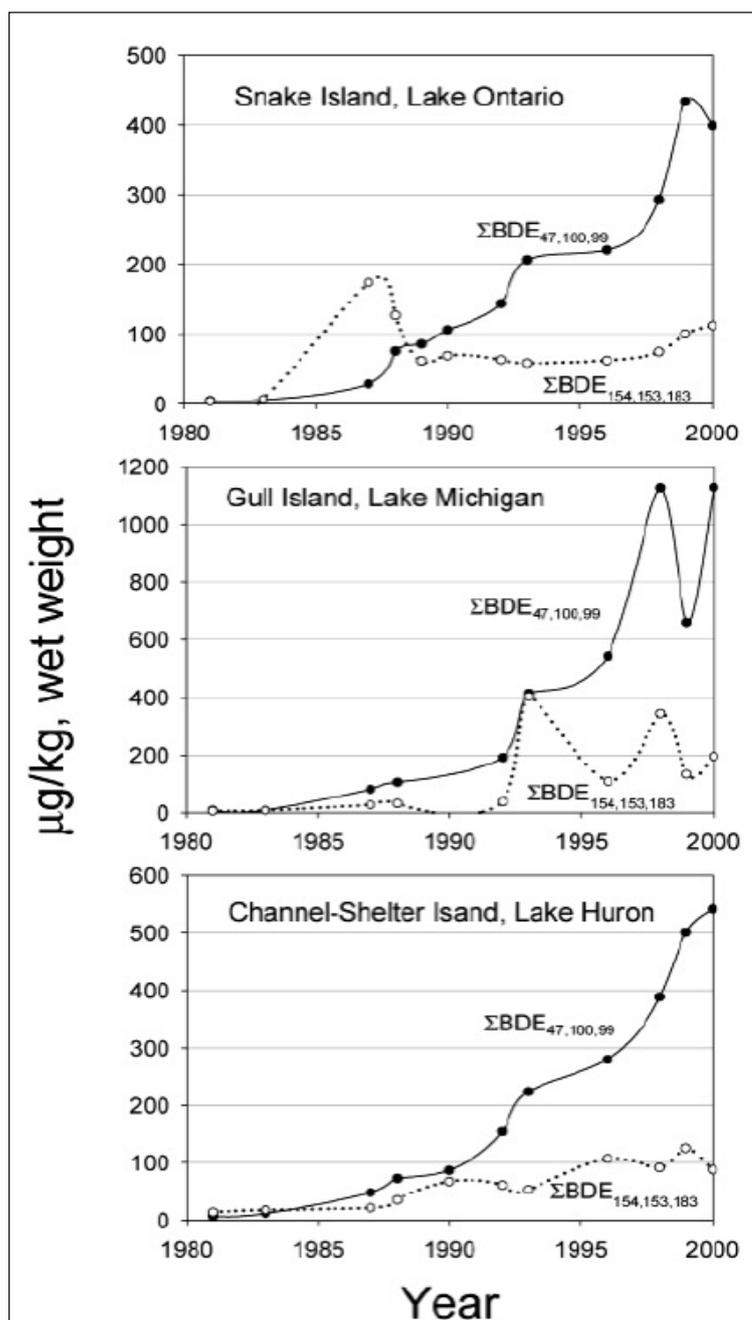
PBDES en huevos de gaviota argéntea en muestras recogidas en 1981, 1983, 1987, 1989, 1990, 1992, 1993, 1996, 1998, 1999 y 2000. El muestreo se realizó en 15 puntos de la zona de los Grandes Lagos (Michigan, Hurón y Ontario) y se analizó la concentración de los congéneres BDE#47, BDE#99, BDE#100, BDE#154, BDE#153 y BDE#183 obteniendo las siguientes tendencias temporales en cada uno de los lagos:

Figura 41. Tendencia (1981-200) en las concentraciones BDE47, 99, 100 y BDE154,153,183 en huevos de gaviota argéntea en la zona de los Grandes Lagos.

Como puede observarse la tendencia temporal en las concentraciones de los congéneres desde el 1981-2000 es completamente al alza, que está justificada debido al aumento del uso de los PBDEs como retardante de llama en la década de los 90. El aumento más fuerte de la concentración se produce en el Lago Michigan, donde la concentración aumenta en 112 veces en los veinte años que dura el estudio.

Existen otros estudios que se han centrado también en evaluar las tendencias temporales de PBDEs en distintas especies. A continuación se resumen algunos de ellos:

- Wakeford y col. (2002) recogieron muestras de huevos de gran garza azul en 1983, 1987, 1991, 1996, 1998 y 2000 en el sur de la Columbia Británica, y hallaron que las concentraciones de PBDE totales (la suma de congéneres tetra, penta y hexabromo) habían aumentado de 1,31 a 287 g/kg en peso húmedo entre 1983 y 1996, pero luego cayeron ligeramente a 193 g/kg de peso húmedo en 2000. También recogieron muestras de huevos de arao de pico ancho en el norte de Canadá en 1975, 1987, 1993 y 1998, y observaron una tendencia al incremento gradual de las concentraciones de PBDE (la suma de congéneres tetra, penta y hexabromo) en dichos huevos desde 0,43-0,89 g/kg de peso húmedo en 1975, a 1,83-3,06 g/kg de peso húmedo en 1998.
- Ikonomou y col. (2002a) analizaron las tendencias temporales en los mamíferos marinos del Ártico, mediante la medición de los niveles de PBDE en la grasa hipodérmica de focas anilladas macho de dicha zona a lo largo del período 1981-2000. Se observó un incremento exponencial de las concentraciones medias totales, de



0,572 g/kg de lípidos en 1981 a 4,622 g/kg en 2000, un aumento de más de 8 veces con respecto a los valores iniciales. Estos investigadores determinaron que los compuestos penta y hexaBDE aumentan a aproximadamente la misma velocidad, (se duplican en 4,7 y 4,3 años, respectivamente), más rápido que los tetraBDE, para los cuales el tiempo de duplicación es de 8,6 años. Una vez más, el compuesto predominante fue el BDE-47, seguido por el BDE-99 y el BDE-100.

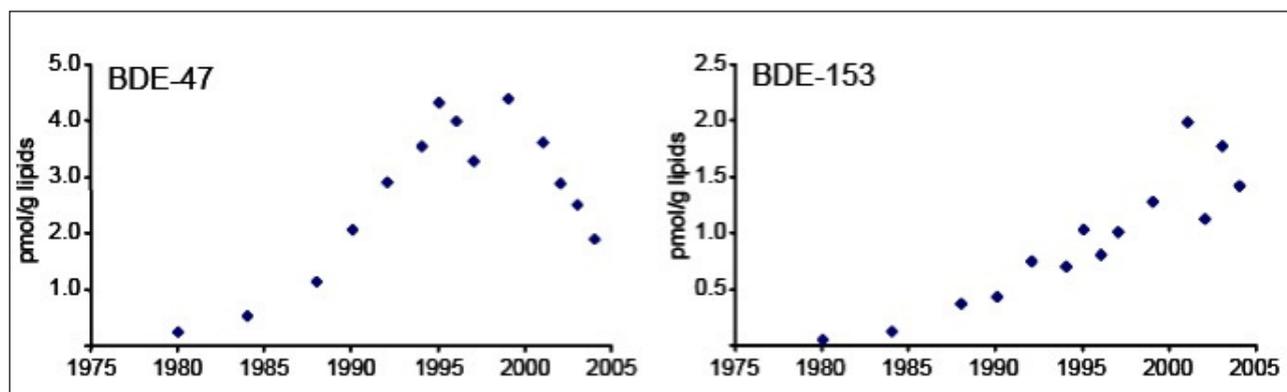
- También resultó evidente un marcado incremento en los niveles tisulares de PBDE en las muestras de grasa hipodérmica recogidas en focas del puerto de la Bahía de San Francisco, en el período de 1989 a 1998 (*She y otros 2002*). En este breve lapso los PBDE totales (la sumatoria de los BDE 47, 99, 100, 153 y 154) se elevaron de 88 g/kg de lípidos a un máximo de 8325 g/kg de lípidos.
- *Stern e Ikonomou (2000)* examinaron los niveles de PBDE en la grasa hipodérmica de ballenas beluga macho del SE de la Bahía de Baffin durante el período 1982-1997, y observaron un aumento significativo en los niveles de PBDE totales (congéneres tri a hexaBDE). Las concentraciones medias de PBDE totales fueron de alrededor de 2 g/kg de lípidos en 1982, y alcanzaron un valor máximo de alrededor de 15 g/kg de lípidos en 1997. El congénere dominante fue el BDE-47, con una concentración media de aproximadamente 10 g/kg de lípidos en 1997.
- Los residuos totales de PBDE en las muestras de grasa hipodérmica de ballenas beluga del estuario de San Lorenzo recogidas en 1997-1999 alcanzaron 466 (± 230) g/kg de peso húmedo de grasa hipodérmica en machos adultos, y 655 (± 457) g/kg de peso húmedo de grasa hipodérmica en hembras adultas. Estos valores resultaron aproximadamente veinte veces mayores que las concentraciones en las muestras de beluga recogidas en 1988-1990 (*Lebeuf y otros 2001*).

1.4.2.1.3. Niveles en humanos

Como ocurre con el resto de los compartimentos medioambientales, para los PBDEs no existe tanta información disponible como para otros contaminantes (PCBs, Dioxinas y Furanos,...), aun así existen estudios que ponen de manifiesto la presencia de PBDEs y PBBs en humanos (leche materna, sangre o tejidos) que demuestran la exposición a la que estamos sometidos.

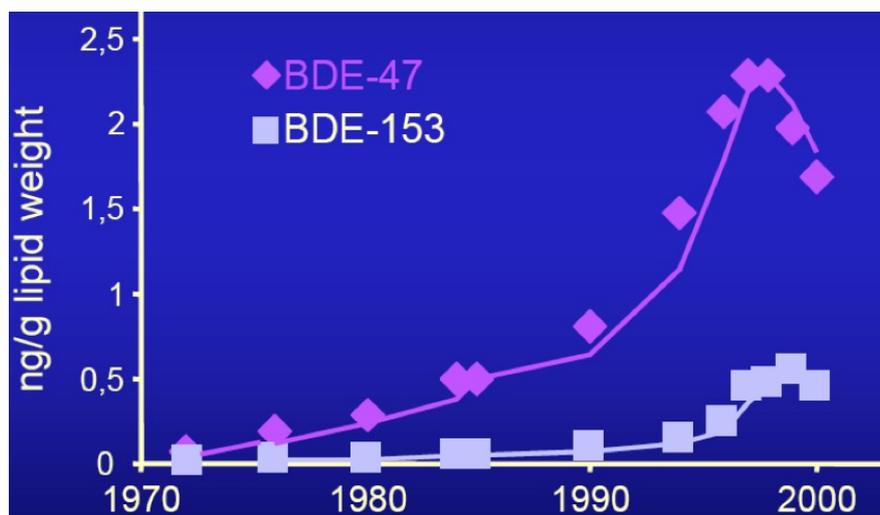
En Suecia (*Fängström y col 2005*) se editó un estudio en el que se recogió la concentración encontrada en leche materna en los años 1980-2005. La tendencia temporal presentó un aumento progresivo, alcanzando un máximo en la década de los 90, y actualmente muestran niveles claramente decrecientes, como se puede observar en la siguiente figura:

Figura 42. Concentraciones de BDE#47 y BDE#153 en pmol/g de lípido en leche materna en Suecia.



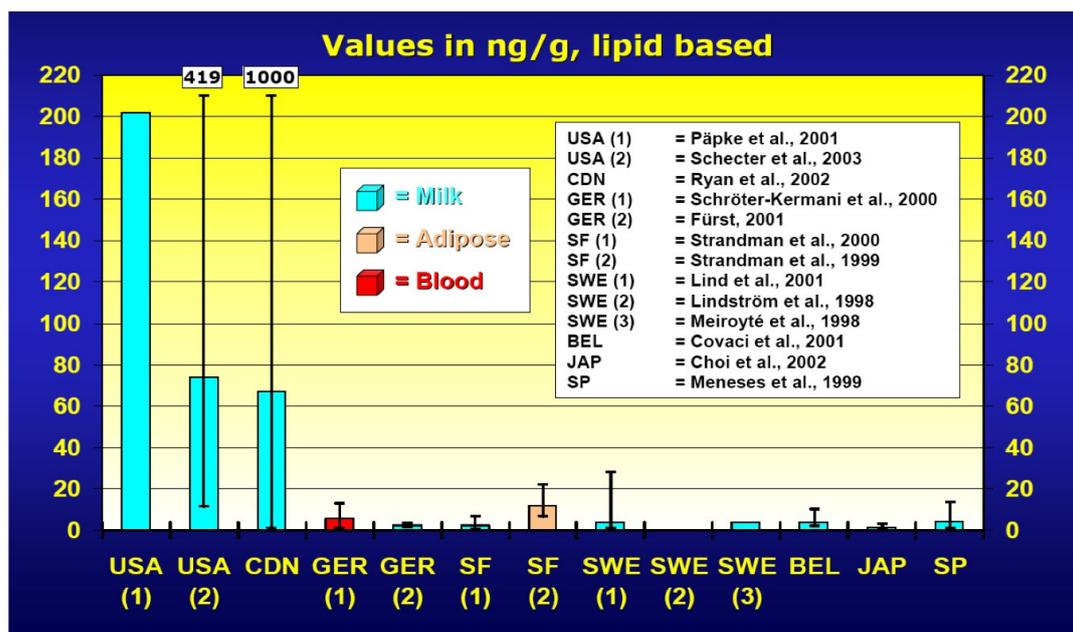
La tendencia encontrada en este estudio está en concordancia con el homólogo realizado por *Meironyté y col. (2001)* también en la población Sueca y cuyos resultados se muestran a continuación.

Figura 43. Concentración de BDE-47 y BDE-153 encontrada en leche materna de la población Sueca.



Los niveles de ambos estudios, cercanos en la actualidad a 2 y 1.3 ng/g de lípido para el BDE-47 y el BDE-153 respectivamente, son homólogos a los valores detectados en otras zonas del planeta (Europa y Asia), pero como ocurría en los otros estudios, los niveles en Norteamérica son muy superiores al resto, como puede apreciarse en la siguiente representación:

Figura 44. PBDEs en tejidos humanos en distintos países.



Otra vez se pone de manifiesto el uso extendido de estas sustancias, principalmente en Norteamérica (muestras de USA y Canadá), en donde parece que se han utilizado en mayores cantidades.

1.4.2.2. NIVELES EN ESPAÑA

En España existen todavía pocos estudios realizados sobre la determinación de PBDEs, tanto en la naturaleza, como en animales, aunque éstos, prueban sobradamente la existencia de PBDEs en el país. A continuación se recogen los resultados obtenidos en los estudios sobre la determinación de PBDEs relacionados con España.

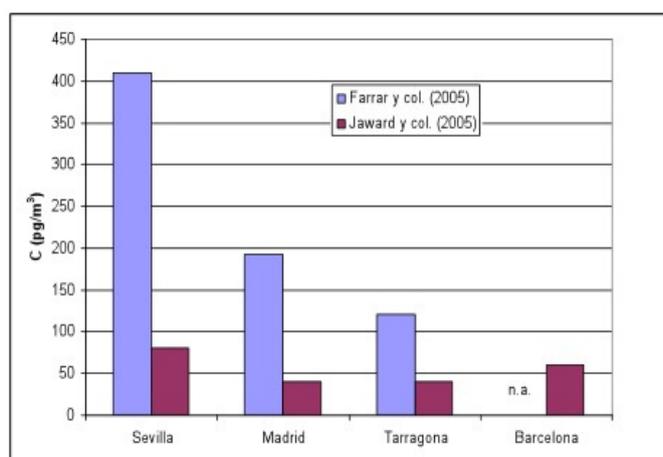
1.4.2.2.1. Niveles en ambientes abióticos

1.4.2.2.1.1. Niveles en aire

1.4.2.2.1.1.1. Niveles en aire de exterior

Las únicas referencias sobre niveles de PBDEs en aire son las recogidas en los muestreos pasivos realizados por *Farrar y col. (2005)* y *Jaward y col. (2005)* durante 2002. No se conocen las localizaciones concretas de las tomas de muestras, pero por la situación en el mapa de éstas podrían haberse tomado en las siguientes ciudades: Sevilla, Madrid, Tarragona y Barcelona. En el siguiente gráfico se recogen las concentraciones de PBDEs derivadas de los muestreos (los valores de concentración reflejados, no son los valores exactos, sino el resultado de la cuantificación de las barras representadas en las Figuras 3 y 4):

Figura 45. Concentraciones de PBDEs en ciudades españolas obtenidas en sendas campañas de muestreo pasivo a través de toda Europa.



El nivel observado en Sevilla es el más elevado de los medidos en ambos estudios, de hecho en el estudio de *Farrar y col. (2005)* fue el nivel más alto de toda Europa. Los niveles encontrados en Madrid y Tarragona fueron similares en ambos estudios, y el de Barcelona, como puede observarse en la Figura, fue superior al de estos dos, pero no se muestreó en el caso de *Farrar y col. (2005)*

Con los conocimientos que se tienen no existen razones claras para explicar la razón de estas diferencias en las concentraciones. Sería de esperar que las ciudades de mayor población, por tener más hogares con aparatos eléctricos y electrónicos y muebles, presentaran mayores niveles de concentración, aunque no sólo es éste el factor que influye en las concentraciones en aire, sino que también lo hacen la temperatura y los vientos dominantes de la zona.

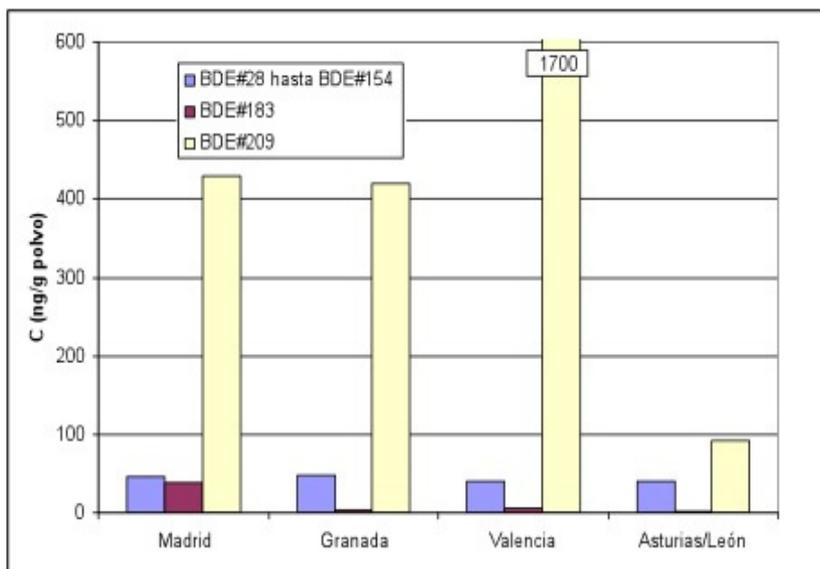
1.4.2.2.1.1.2. Niveles en aire de interiores

Al igual que ocurre con los niveles de concentración en el aire de exteriores, las únicas referencias que se han encontrado en ambientes de interior pertenecen a un estudio de mayor envergadura llevado a cabo en hogares europeos. Dentro del entorno de este estudio, promovido por *Greenpeace*, se recogieron muestras de polvo de 22 hogares españoles. La localización de los hogares se hizo para que fuese representativo de cuatro zonas distintas del país, así se tomaron muestras de polvo de 5 hogares de Madrid, 5 de Granada, 6 de Valencia y 5 de Asturias/León. La media de las concentraciones de PBDEs encontradas en cada una de las ciudades fue:

Figura 46. Concentraciones medias de congéneres de BDEs en el polvo de hogares de algunas ciudades españolas.

Como ocurría en los hogares de otros países (ver Figura 33), el BDE#209 es el congénere que se presenta en mayor concentración. En los hogares de Valencia el nivel en este congénere es el más elevado de las provincias analizadas, comparable a los niveles encontrados en EEUU, Alemania o Italia.

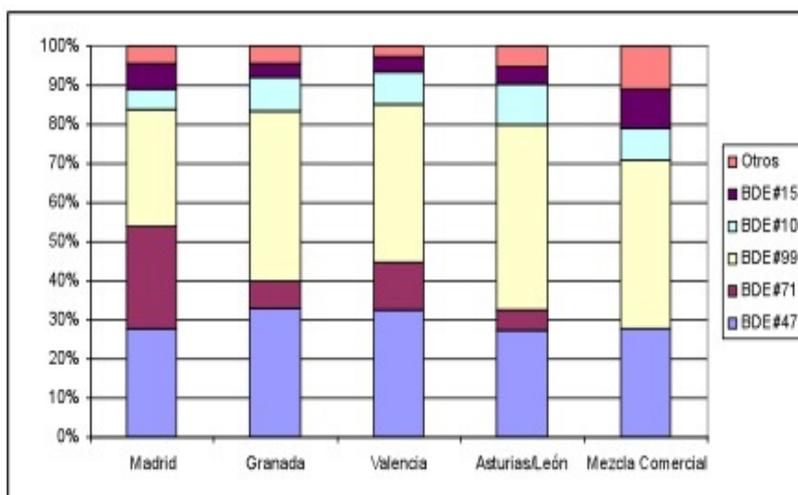
Los congéneres de BDE#28 hasta BDE#154, que incluyen al 47/ 49/ 75/ 99/ 100/ 153 y 154, son los típicos de la mezcla comercial de PentaBDE. Como



se puede observar los niveles de concentración de la suma de estos congéneres es similar en todos los hogares analizados y además la composición de estos congéneres en el polvo es muy parecida a la que guardan en la mezcla comercial (ver Tabla 3). Esta última particularidad se ha reflejado en la siguiente figura:

Figura 47. Comparación de la composición encontrada en el polvo de los hogares y en la mezcla comercial de PentaBDE#71-DE de Great Lakes Chemical Corporation.

Como puede observarse la composición de los congéneres de tri- a hexaBDE en el polvo es muy similar a la composición que tenían originalmente en la mezcla comercial. La única diferencia apreciable es que en todos los casos aparece una cantidad apreciable de BDE#71, que en la mezcla original no estaba. Esto podría ser debido a



que el pentaBDE utilizado en España no perteneciese a Great Lakes Chemical Corporation, sino a otra marca comercial en la que sí se incorporara este congénere en la fórmula.

Esta apreciación tiene algunas consecuencias, la primera es que, según los resultados, debe existir una fuente de PentaBDE común en todos los hogares analizados (algún tipo de mueble, electrodoméstico, etc...). La segunda es que debido a la composición tan parecida con la mezcla comercial, parece que la emisión desde los materiales es igual de eficaz para todos los congéneres por igual. A este respecto no se dispone de más información en España.

1.4.2.2.1.2. Niveles en lodos de depuradora

No existe mucha información referente a la presencia PBDEs y PBBs en lodos de depuradora en España. Uno de los estudios (Fabrellas y col. (2004)) realizados en lodos españoles se ha resumido en la Figura 36 (niveles muy altos

de BDE#209 en comparación con estudios realizados en otras partes del planeta). A continuación se va explicar más detalladamente la dinámica y los resultados de este estudio.

En esta investigación se muestrearon lodos en 6 plantas españolas de depuración de aguas residuales durante el año 2000. El tratamiento que sufren los lodos en las EDARs seleccionadas se basa en un fisicoquímico de lodos activados, estabilización y secado en filtro prensa.

Las plantas elegidas para el muestreo pueden clasificarse según el caudal de tratamiento y el número de habitantes al que dan servicio como "Urban", referido a zonas con alta población y baja actividad industrial, "Industrial", para zonas con alta actividad industrial y "Mixture" para lugares que cumplan las dos características.

Tabla 42. Tipo de afluente y número de habitantes a los que da servicio cada instalación evaluada.

Sample	Type of influent	Number of inhabitants
M1	Mixture	Low populated (< 500.000)
M2	Mixture	Medium populated (500.000-1.000.000)
M3	Mixture	Low populated (< 500.000)
U1	Urban	Low populated (< 500.000)
U2	Urban	Highly populated (> 1.000.000)
I1	Industrial	Low populated (< 500.000)

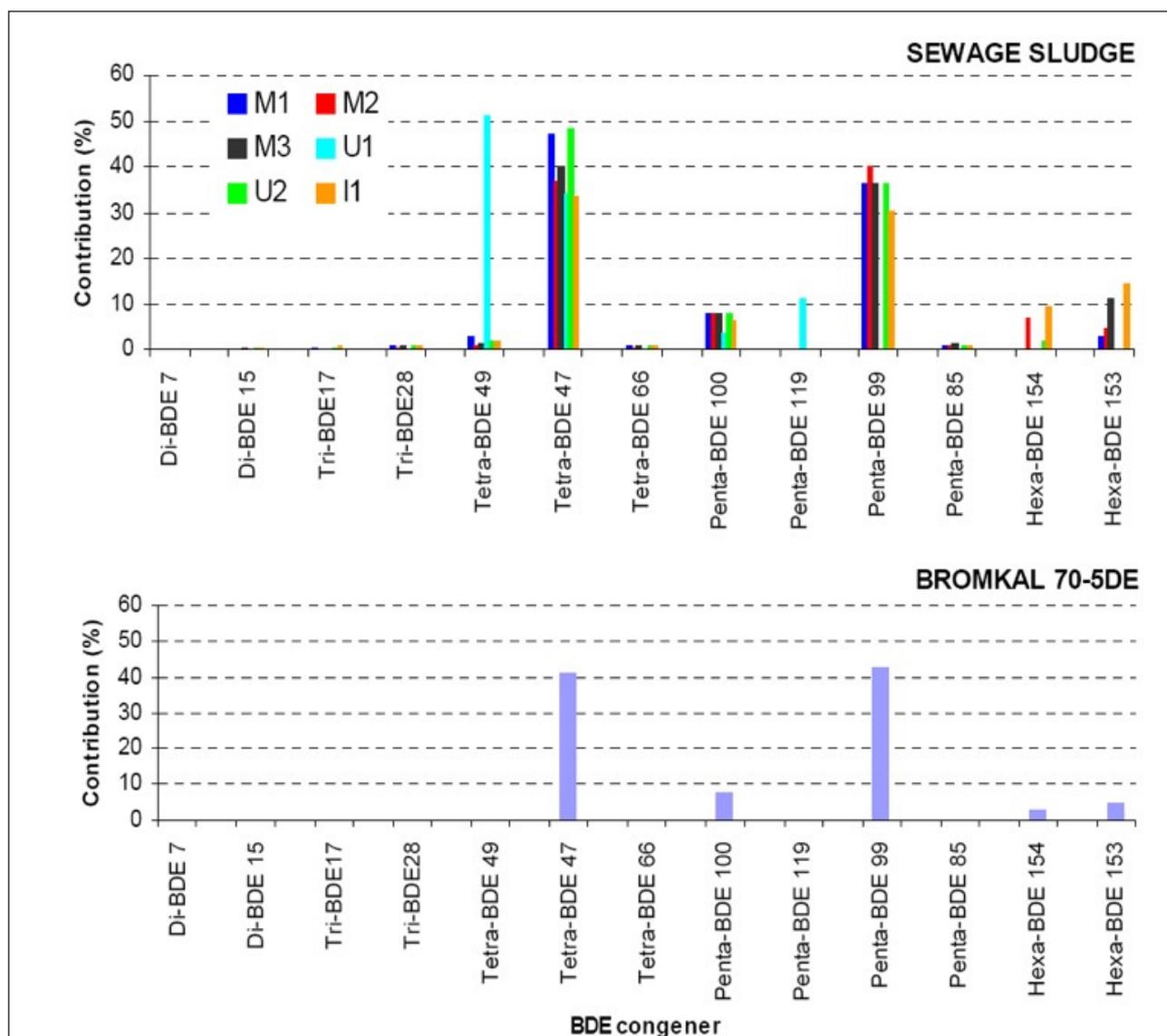
Se analizaron algunos de los congéneres pertenecientes a los homólogos de Di a DecaBDE. Los congéneres analizados, así como sus valores de concentración se muestran en la Tabla 3. Los resultados muestran la presencia de algunos PBDEs en todas las muestras analizadas, independientemente del tipo de lodo. La tendencia que se repite en todos los casos es la mayor presencia del Deca-BDE (93-99%) frente al resto de los congéneres de PBDE. Esta misma tendencia se ha observado en algunos estudios actuales, por ejemplo, en Suiza, la concentración de decaBDE ha aumentado en un 560% en la última década, mientras que las concentraciones de otras de especies (Tri a Hexa) se ha reducido significativamente.

Tabla 43. Concentraciones de PBDE en ng/g en peso seco de lodo.

BDE congener	M1	M2	M3	U1	U2	I1
Di-BDE 7	---	---	---	---	0,2	---
15	0,4	---	0,2	---	0,5	0,5
Tri-BDE 17	0,7	0,1	0,1	---	0,4	1,0
28	1,4	0,4	0,5	---	1,0	0,8
Tetra-BDE 49	4,7	0,6	0,9	2,7	1,8	2,1
47	83,6	21,4	28,3	1,8	49,8	38,5
66	1,6	0,4	0,5	---	1,0	0,9
Penta-BDE 100	14,0	4,5	5,7	0,2	8,0	7,7
119	0,1	---	0,1	0,6	---	0,2
99	64,2	23,4	25,6	---	37,6	34,5
85	1,6	0,6	0,9	---	1,2	1,2
Hexa-BDE 154	---	4,2	---	---	1,7	10,4
153	5,0	2,7	7,8	---	---	16,4
ΣTri-Hexa-BDE (% of total)	177,3 (3,2)	58,3 (6,9)	70,6 (5,5)	5,3 (0,2)	103,2 (1,7)	114,2 (0,6)
Deca-BDE209 (% of total)	5430,0 (96,8)	785,7 (93,1)	1203,0 (94,5)	3590,9 (99,8)	5836,6 (98,3)	18032,3 (99,4)
TOTAL:	5607,3	844,0	1273,6	3596,2	5939,8	18146,5

En el estudio se han comparado las concentraciones relativas de los compuestos de tri a Hexa con las de la mezcla de pentaBDE *Bromkal 70-5DE*. La comparación realizada puede observarse en la siguiente figura:

Figura 48. Concentraciones relativas de algunos congéneres de BDE en los lodos y en Bromkal 70-5DE.



Observando la figura se puede llegar a la conclusión de que existe una buena correlación entre ambos perfiles, lo que indica la presencia de este producto comercial en artículos acabados.

La variación en los valores totales va desde 0.84 hasta 18.15 $\mu\text{g/g}$ en peso seco, lo que indica las diferencias que existen entre los lodos de las distintas plantas elegidas. De hecho, el mayor valor de concentración corresponde con la EDAR de una zona industrial, principalmente textil. Debido a la escasez de estudios en lodos de depuradora, no se pueden hacer caracterizaciones del lodo según la actividad de la zona a la que da servicio. Con los datos de los que se dispone, sólo podría diferenciarse, por su alto contenido en DecaBDE, el lodo de una zona industrial textil.

Existe otra referencia de existencia de PBDEs en lodos de depuradora en España, en este caso en lodos de Asturias y Galicia. El análisis se realizó para comprobar la eficacia de un método de análisis para la determinación de PBDE y PBB en matrices sólidas (Salgado-Petinal y col. (2006)). Los resultados mostraron las siguientes concentraciones:

Tabla 44. Concentraciones de PBB y PBDE encontradas en lodos de depuradora de Asturias y Galicia.

Congéneres	C (ng/g en peso seco)
BB#15	—
BB#49	—
BDE#47	5.8
BDE#100	1.99
BDE#99	4.55
BDE#85	—
BDE#154	—
BDE#153	—

Sólo se detectaron los congéneres de BDE-47/99 y 100 en concentraciones similares a los de la muestra U1 del estudio de *Fabrellas y col. (2004)*. Al no analizarse en este último estudio el congener BDE-209, no se puede comprobar la tendencia de mayor concentración de este congener en los lodos.

1.4.2.2.1.3. Niveles en suelos y sedimentos

No se han encontrado estudios sobre la presencia de PBDEs en suelos, pero si hay algunos datos sobre el nivel de éstos en sedimentos, tanto marinos como de ríos.

El primero de los estudios que se va a describir (*Eljarrat y col. (2004)*) tiene como escenario los sedimentos del río Cinca, un afluente del río Ebro, que transcurre por Aragón y Cataluña y en cuyo curso se encuentra un gran núcleo industrial de producción y transformación de polímeros (Monzón).

Se recogieron muestras superficiales de sedimentos en cuatro puntos distintos del río, como se muestra en la Figura 49. Los sitios 1 y 2 corresponden a puntos aguas arriba de Monzón, el sitio 3 coincide con él y el 4 se situó 30 km corriente abajo del núcleo industrial.

Figura 49. Situación de los sitios de muestreo en el río Cinca.

Los resultados obtenidos tanto para PBDEs como para HBCD se encuentran recogidos en la Tabla 45. Se detectaron PBDEs en todos los sitios en concentraciones totales que van desde 2 hasta 42 ng/g en peso seco. Como era de esperar la zona más contaminada es el sitio 3, seguido del 4, y por último los sitios 1 y 2. Los congéneres predominantes en los sedimentos son los altamente bromados (BDE-183 y BDE-209), lo cual es lógico, ya que tienen un mayor tiempo de degradación media.

En relación con el HBCD, no se detectó en los sitios 1 y 2, pero en los sitios 3 y 4 la concentración es superior a la de los PBDEs. Esto puede ser debido a que, como ya se explicó en el Apartado 1.3.4.2, la empresa *POLIDUX*, situada en Monzón, utiliza HBCD en la formulación de ABS y PS.

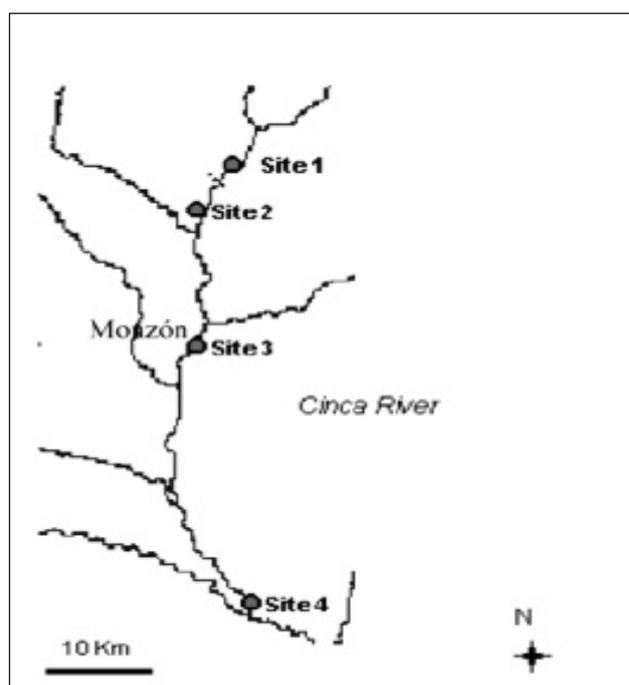


Tabla 45. Concentraciones de PBDEs y HBCD en los sedimentos de los cuatro sitios.

	site 1	site 2	site 3	site 4
BDE-47	0.1	0.1	0.1	0.2
BDE-100	0.1	0.1	0.1	0.1
BDE-118	nd ^b	nd ^b	0.2	0.3
BDE-154	nd ^b	0.1	0.3	2.9
BDE-153	0.1	0.1	0.5	7.8
BDE-183	0.1	0.1	0.6	22.8
BDE-209	2.1	2.1	39.9	5.7
Total BDEs	2.4	2.6	41.7	39.8
HBCD	nd ^b	nd ^b	513.6	89.7

* Expressed in ng/g dry weight. ^b nd = not detected.

El perfil de concentraciones encontradas indica el uso de mezcla comercial OctaBDE y DecaBDE en este área.

Los resultados obtenidos para PBDE son consistentes con los encontrados en un río Sueco (8-50 ng/g peso seco) y otro Japonés (21-59 ng/g peso seco) pero no lo son con otros estudios que revelaron concentraciones mayores al examinar zonas de producción y utilización de PBDEs.

En la puesta a punto de un método de análisis de PBDE y PBB en matrices sólidas (*Salgado-Petinal y col. (2006)*) se recogieron muestras de sedimentos, tanto marinos como de río, así como muestras de suelo en Galicia. Las muestras de suelo se recogieron de la capa superficial (0-10 cm) de un suelo de jardín urbano. Los sedimentos de marinos correspondían con dos playas urbanizadas y los sedimentos de río se eligieron también de zonas urbanas. Del análisis de todas estas matrices sólidas sólo se detectaron congéneres de PBB y PBDE en los sedimentos de ríos:

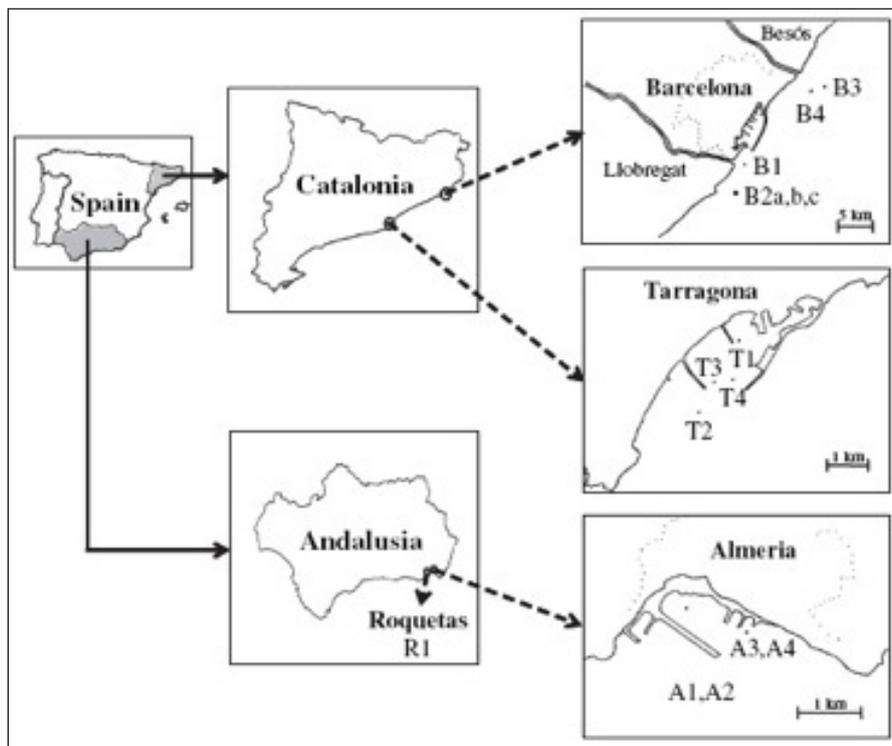
Tabla 46. Concentraciones de PBB y PBDEs detectadas en sedimentos de ríos en Galicia.

Congéneres	C (ng/g en peso seco)
BB#15	—
BB#49	—
BDE#47	0.35
BDE#100	0.29
BDE#99	0.56
BDE#85	—
BDE#154	—
BDE#153	—

De los 6 tipos distintos de muestras analizadas, con este método de análisis sólo se consiguieron detectar BDEs en los sedimentos de río. Los valores obtenidos en esta matriz se encuentran en el mismo rango que los detectados en el estudio del río Cinca (*Eljarrat y col. (2004)*), aunque como se puede observar en la tabla de resultados no se han detectado ni el BDE-154 ni el BDE-153, que suelen acompañar al BDE-47/99/100 en la mezcla comercial PentaBDE. Tampoco en este estudio se ha analizado la presencia de BDE-183 y BDE-209 característicos de las mezclas OctaBDE y DecaBDE respectivamente, por tanto no se pueden hacer comparaciones al respecto.

En sedimentos marinos existe un estudio (*Eljarrat y col (2005)*) en el que se analizan PBDEs en sedimentos de la costa del Mar Mediterráneo. Se recogieron un total de 15 muestras de sedimentos costeros pertenecientes a grandes núcleos de la costa Española, como son los puertos de Tarragona y Almería, o las desembocaduras de los ríos Besós y Llobregat en Barcelona. La situación de los sitios de muestreo se puede apreciar mejor en la siguiente figura:

Figura 50. Mapa de las áreas de estudio que muestra las localizaciones de las muestras.



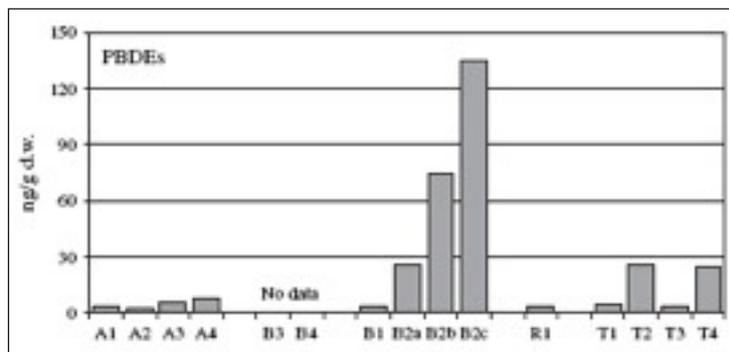
Las muestras fueron recogidas entre Abril y Octubre de 2002, y se analizaron 40 congéneres de PBDE. Los resultados de los análisis de 13 de las 15 muestras recogidas, se detallan en la Tabla 47. Se detectaron 12 congéneres distintos de PBDEs (BDE-28, 33, 47, 66, 77, 100, 99, 118, 154, 153, 183, 209), con una concentración total en los sedimentos que varía desde 2.7 hasta 134 ng/g de peso seco. Los menores valores encontrados de PBDEs se detectaron en Andalucía, seguidos de los de Tarragona. Los más contaminados corresponden al área de Barcelona, como se puede apreciar en la Figura 51, que acompaña a la Tabla 47.

Tabla 47. Concentraciones de PBDEs en sedimentos costeros (ng/g dw).

	Almeria				Llobregat (Barcelona)				Roquetas	Tarragona			
	A1	A2	A3	A4	B1	B2a	B2b	B2c	R1	T1	T2	T3	T4
Tri-BDE-28+33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.17	0.30	nq	nq
Tetra-BDE-47	0.07	0.07	0.12	0.12	0.07	0.09	0.10	0.13	0.05	0.07	0.09	0.05	0.07
Tetra-BDE-66	nd	nd	0.07	0.09	nd	nd	nd	nd	0.02	nd	nd	nd	nd
Tetra-BDE-77	0.03	0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Penta-BDE-100	0.04	nd	0.06	0.19	0.10	0.11	0.10	0.13	nd	nq	nq	nq	nq
Penta-BDE-99	0.07	0.05	0.14	0.14	0.14	0.16	0.16	0.22	0.05	nq	nd	nq	nq
Penta-BDE-118	0.08	0.09	2.10	3.35	nd	0.18	0.18	0.22	0.46	nq	0.18	nq	nq
Hexa-BDE-154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.09	0.11	nd	nq	0.10	nd	nd
Hexa-BDE-153	nd	nd	nd	nd	0.24	0.24	0.24	0.32	nd	nq	0.27	nd	nd
Hepta-BDE-183	0.05	nd	nd	0.05	0.40	0.41	0.44	1.22	0.05	nq	0.62	0.11	0.24
Deca-BDE-209	2.94	2.46	3.20	3.99	2.95	24.19	72.89	132.10	2.62	4.47	23.65	3.63	24.44

nd, below limit of detection; nq, below limit of quantification.

Figura 51. Concentración total de PBDEs para cada muestra de sedimento.



Como se puede observar en la tabla de resultados, los congéneres BDE#47 y BDE#209 se detectaron en todas las muestras analizadas, con concentraciones que fueron desde 0.05 a 0.13 ng/g de peso seco y desde 2.5 a 132 ng/g de peso seco, respectivamente. El congénero dominante en todas las muestras fue el BDE#209, componente mayoritario del producto comercial DecaBDE, constituyendo entre el 50 y el 99% del total de los PBDEs analizados en cada muestra.

La contaminación de sedimentos de río con PBDEs está bien documentada, sin embargo, los estudios realizados con sedimentos de costa son más escasos. En general, los valores recogidos por otros autores, son similares a los obtenidos para la zona de Andalucía, sin embargo los valores de Barcelona y Tarragona son mayores. *Moon y col (2002)* editaron un valor de 3.3 ng/g en peso seco para sedimentos de Corea y *Christensen y Platz (2001)* analizaron sedimentos marinos de Dinamarca, y obtuvieron un valor medio de 4.2 ng/g en peso seco.

Esta es la primera vez que se miden sedimentos costeros en España, por lo tanto, no existen suficientes datos para extraer conclusiones sobre la procedencia de los mismos. Podría ser que los valores tan altos de DecaBDE encontrados en Barcelona (B2a,c,d) se deban a la presencia en el polígono industrial del Plá de Llobregat de la planta de producción de PS de la compañía *ATOFINA* (ver Apartado 1.3.4.3) y los valores de Tarragona (T2 y T4) a la presencia de *BASF* y *DOW*, también productoras de PS. Algunos estudios sugieren que la presencia en estas zonas de concentraciones mayores de los PBDEs menos bromados, puede deberse a los productos de degradación del DecaBDE.

Otro estudio que demuestra la presencia de PBDEs en sedimentos marinos, es el de *Yusá y col. (2006)* que analizaron la concentración de algunos PBDEs en sedimentos de la Playa de la Malvarrosa (Valencia) como parte de la puesta a punto de un método de análisis de PBDEs, PBBs y PCNs en sedimentos. En ninguna de las muestras se detectó PBBs y sólo en dos de las tres recogidas se encontraron PBDEs. De los PBDEs analizados (BDE#28/ 47/ 66/ 85/ 99/ 100/ 138/ 153 y 154) sólo se detectó al BDE-47 con un valor de 0.22 y 0.32 ng/g de peso seco en cada una de las muestras positivas. Estos valores de concentración de BDE#47 son superiores a los editados en el estudio de *Eljarrat y col. (2005)* pero debido a la falta de información no se pueden sacar conclusiones al respecto.

1.4.2.2.2. Niveles en biota

Al igual que ocurre con otros compartimentos medio ambientales, la información referente a la presencia de PBDEs y PBBs en biota es muy limitada. Una de las referencias encontradas es la correspondiente al estudio de *Greenpeace* con anguilas europeas.

En este estudio que se describió en el Apartado 1.4.2.1.2, se tomaron muestras de estos peces en 20 localizaciones distintas de toda Europa, entre ellas dos españolas. Las anguilas se recogieron en el Delta del Ebro (Tarragona) y en el río Miño a su paso por Forcadela Tomiño (Pontevedra). Se analizaron los congéneres BDE#47, BDE#99 y BDE#100 obteniendo las siguientes concentraciones medias en ambas localizaciones:

Tabla 48. Concentración de ng/g de lípido de algunos PBDEs en anguilas recogidas en el territorio español.

Muestra	Nº ejemplares	BDE#47	BDE#99	BDE#100
Río Miño	4	26.1	n.d.	10.7
Delta Ebro	5	13.1	n.d.	4.7

Los valores, en comparación con los encontrados en ejemplares de otros países, pueden catalogarse como medios, se encuentran entre los máximos encontrados en el Río Thames (Londres) y el de las anguilas limpias recogidas en Francia o Irlanda, aunque son claros indicadores de la presencia de PBDEs en los ecosistemas españoles.

En el estudio, realizado por *Eljarrat y col. (2004)*, de determinación de PBDEs en sedimentos del río Cinca se recogieron también 23 especímenes de Barbo común (salmonete) de los mismos sitios de muestreo.

Se detectaron PBDEs en todas las muestras de músculo y de hígado analizadas con concentraciones que oscilaban entre 0.2-436 y 0.1-446 ng/g en peso seco. Como pasó con los sedimentos, el HBCD sólo se detectó en los sitios 3 y 4 y las concentraciones tanto en músculos como en hígados encontradas para este compuesto fueron superiores que para los PBDEs.

La concentración pormenorizada de cada uno de los congéneres se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 49. Concentración media de PBDEs y HBCD en tejidos musculares e hígado de los cuatro sitios estudiados.

	site 1		site 2		site 3						site 4	
	muscle mean ₁ (n = 4)	liver mean ₁ (n = 4)	muscle mean ₂ (n = 8)	liver mean ₂ (n = 8)	muscle mean _{young} (n = 3)	muscle mean _{adult} (n = 3)	muscle mean ₃ (n = 6)	liver mean _{young} (n = 3)	liver mean _{adult} (n = 3)	liver mean ₃ (n = 6)	muscle mean ₄ (n = 5)	liver mean ₄ (n = 5)
BDE 15	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	0.3	1.1	0.7	3.6	0.7	1.8	0.2	nd ^b
BDE 17	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	0.1	0.4	0.3	0.5	0.2	0.3	nd ^b	nd ^b
BDE 25	nd ^{bb}	nd ^b	nd ^b	nd ^b	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	nd ^b	nd ^b
BDE 28+33	nd ^b	nd ^b	0.1	nd ^b	1.0	3.3	2.2	1.2	2.0	1.6	0.2	0.8
BDE 35	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	0.1	0.2	0.1	0.5	0.2	0.3	nq ^c	nd ^b
BDE 37	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	0.2	0.6	0.4	2.1	0.4	1.1	0.2	nd ^b
BDE 71	nd ^b	nd ^b	0.6	0.3	0.1	8.2	4.5	5.1	3.5	4.3	1.0	4.4
BDE 47	nq ^c	0.1	0.8	0.8	11.5	32.8	22.1	12.8	18.5	15.6	8.7	9.7
BDE 66	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	1.3	1.6	1.3	2.5	1.7	2.1	0.7	1.9
BDE 100	nd ^b	nd ^b	nq ^c	nq ^c	0.7	4.2	2.1	nq ^c	12.4	12.4	0.8	nq ^c
BDE 119	nd ^b	nd ^b	0.1	nd ^b	1.0	6.8	3.3	nq ^c	4.4	4.4	0.7	nq ^c
BDE 118	nd ^b	nd ^b	0.3	nd ^b	3.2	1.1	2.1	1.5	nd ^b	1.5	0.7	nq ^c
BDE 154	nq ^c	nq ^c	0.8	nq ^c	76.5	96.9	86.7	56.5	85.2	70.9	30.4	20.0
BDE 153	0.3	0.2	0.3	0.2	110.0	141.0	125.5	106.5	147.5	127.0	40.9	37.8
BDE 183	1.0	nd ^b	1.4	nd ^b	58.9	9.8	34.4	70.1	4.0	30.4	12.9	0.9
BDE 209	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b
total BDEs	1.3	0.2	4.5	0.4	263.4	297.9	280.6	236.5	279.2	257.8	96.3	74.5
HBCD	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b	309.0	750.4	529.7	483.9	624.8	554.4	89.5	432.3

^a Expressed in ng/g wet weight. ^b nd = not detected. ^c nq = not quantifiable.

La mayoría de los datos publicados sobre la presencia de contaminantes orgánicos en biota están expresados en ng/g de lípido, lo que hace muy difícil la comparación de los resultados obtenidos. Los valores de los Sitios 1 y 2 muestran concentraciones mucho más bajas que las de los Sitios 3 y 4, debido a la actividad industrial en estos puntos. Analizando los resultados se observa bioacumulación para los congéneres de BDE hasta el BDE#183, llegando a alcanzar incluso valores de concentración de 70.1 ng/g en peso húmedo (sitio 3).

Posteriormente (*Eljarrat y col. (2005)*) se recogieron 32 especímenes de Alburno (*Alburnus Alburnus*) en el mismo río. Las zonas de muestro coinciden con los Sitios 2, 3 y 4 del estudio anterior, sólo que en este estudio se denominarán 1,2 y 3 respectivamente. Parte de las muestras recogidas en los Sitios 1 y 2 son de piscifactoría. En la siguiente tabla se recogen algunas de las propiedades de los especímenes recogidos:

Tabla 50. Características de las muestras de alburnos recogidas en el río Cinca para su análisis de PBDEs.

Sampling site	Fish Code	Length (cm)	Wet weight (g)	Age ^a
1	1A1	11.8	20	A
	1A8	11.7	11	A
	1A16	9.1	8	Y
	1A18	8.0	6	Y
	1A20	8.0	6	Y
	1A22	9.0	8	Y
	1A25	9.0	8	Y
	Pool 1A (n = 5)	10.8 ± 0.4	13 ± 2	A
2	2A1	13.3	26	A
	2A2	13.4	22	A
	2A3	12.3	16	A
	2A4	12.2	24	A
	2A18	9.3	8	Y
	2A19	9.7	8	Y
	2A20	9.3	6	Y
	Pool 2A (n = 5)	10.8 ± 0.6	14 ± 3	A
3	3A1	12.3	23	A
	3A4	12.2	22	A
	3A6	13.0	24	A
	3A8	12.9	30	A
	3A17	9.8	8	Y
	3A20	8.9	6	Y
	3A23	8.3	6	Y
	3A24	8.7	6	Y

^a A = adult, Y = young.

Se analizaron los siguientes congéneres de PBDE: BDE#47/ 154/ 153/ 183 y 209, y además, como en el caso del barbo, también se analizó el HBCD. Las concentraciones obtenidas en estos especímenes se muestran en la siguiente tabla:

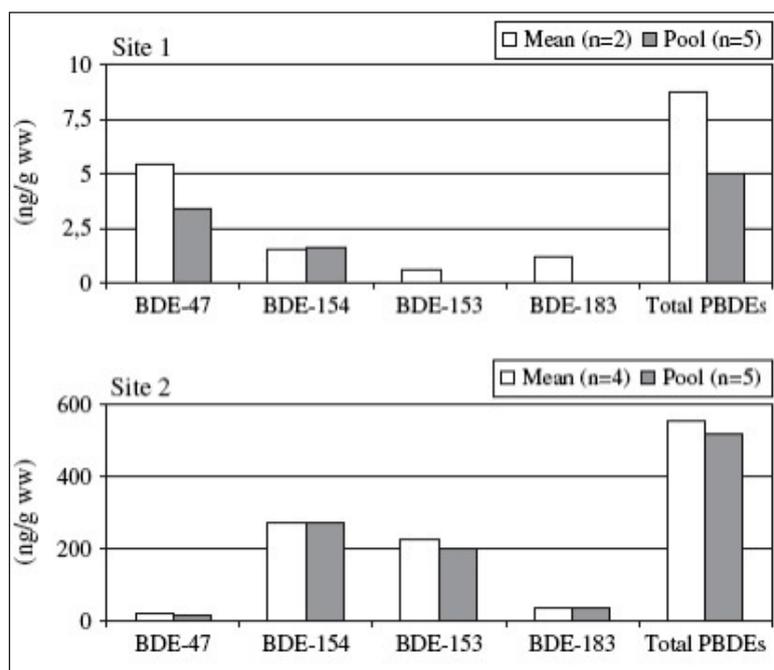
Tabla 51. Concentraciones de PBDEs y HBCD (ng/g de peso total) encontradas en especímenes de alburno en el río Cinca.

Site 1	1A1	1A8	Mean _A	1A16	1A18	1A20	1A22	1A25	Mean _Y	
BDE-47	nd	5.43	5.43	nd	nd	nd	0.17	0.17	0.17	
BDE-154	nd	1.53	1.53	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
BDE-153	0.24	1.00	0.62	0.39	nd	nd	0.34	0.25	0.33	
BDE-183	nd	1.18	1.18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
BDE-209	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Total PBDEs	0.24	9.14	4.69	0.39	nd	nd	0.51	0.42	0.44	
HBCD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Site 2	2A1	2A2	2A3	2A4	Mean _A	2A18	2A19	2A20	Mean _Y	
BDE-47	22.0	20.0	25.2	12.9	20.0	4.87	6.88	13.4	8.37	
BDE-154	261	271	276	283	273	270	195	252	239	
BDE-153	234	238	249	191	228	187	120	205	171	
BDE-183	51.7	23.3	23.5	36.7	33.8	37.3	28.6	15.1	27.0	
BDE-209	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Total PBDEs	568	553	573	524	555	499	351	486	445	
HBCD	1643	1539	1274	1548	1501	510	247	386	381	
Site 3	3A1	3A4	3A6	3A8	Mean _A	3A17	3A20	3A23	3A24	Mean _Y
BDE-47	3.62	6.71	11.3	3.22	6.22	2.50	4.25	5.51	2.21	3.62
BDE-154	115	128	181	113	134	55.5	101	38.6	72.8	66.9
BDE-153	60.0	69.9	106	74.7	77.6	38.7	69.0	26.9	42.7	44.4
BDE-183	11.0	10.9	20.6	14.7	14.3	2.64	4.31	3.41	3.27	3.41
BDE-209	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total PBDEs	189	215	318	206	232	99.3	178	74.4	121	118
HBCD	460	1103	729	746	760	221	268	124	72.8	172

nd = not detected.

En la tabla anterior no se han recogido los resultados de las muestras de piscifactoría. Estas se recogen y se comparan con las de los sitios 1 y 2 en la siguiente figura:

Figura 52. Comparación de la concentración de PBDEs encontrada en alburnos salvajes y de piscifactoría en el río Cinca.



Las diferencias encontradas en el sitio 1 podría deberse a que la comparación se ha realizado sólo con la media de dos resultados, mientras que en el sitio 2 se realizó con la media de 4 muestras. Esto significa que los peces de piscifactorías pueden dar una buena medida de la contaminación de la zona.

Como en el caso del estudio de barbos, la concentración en los sitios 2 y 3 (zonas industriales) es muy superior que las muestras recogidas aguas arriba. Si comparamos las concentraciones de algunos de los compuestos analizados en ambas especies llegamos a la conclusión que para los congéneres BDE#153 y BDE#154 hay más bioacumulación en Alburnos que en Barbos. Tampoco en este último estudio se detectó BDE#209, por lo que parece que estas dos especies son resistentes a este congéner.

En relación con el HBCD, son muy escasos los estudios realizados y el único dato que se cita no se puede comparar al no estar expresado en las mismas unidades, pero también se observan niveles muy altos, superiores a los PBDEs, lo que implica un alto grado de bioacumulación.

Un problema añadido que pueden presentar estos altos niveles de concentración es que estos peces son comestibles y por tanto esta puede ser una vía de entrada de los retardantes de llama en la cadena trófica.

1.4.2.2.3. Niveles en humanos

Como era de esperar, la información referente a la presencia de estos contaminantes en humanos es muy escasa. Se han encontrado tan sólo dos estudios que hayan analizado PBDEs y PBBs en personas que residan en España. Ambos estudios se centraron en el contenido en tejido adiposo.

El primero de ellos (*Meneses y col. (1999)*) se extrajeron muestras de tejido graso de 13 personas, 3 mujeres y 10 hombres, con edades comprendidas entre 28 y 83 años, que vivían en la zona de Tarragona, al menos desde hace

10 años. El objetivo de este estudio era determinar la presencia de congéneres de PBDE en tejido adiposo humano. Hasta la fecha de realización de dicho trabajo, no se había realizado ningún estudio relacionado con estas sustancias en humanos en España.

El estudio se centró en la detección de los congéneres pertenecientes a los homólogos de tetra, penta y hexaBDE; componentes mayoritarios de la mezcla comercial PentaBDE (la más persistente y bioacumulativa).

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 52. Niveles de PBDEs (ng/g) en tejido adiposo para personas del área de Tarragona.

Se detectaron PBDEs en todas las muestras analizadas, presentando la muestra 8 la menor concentración y la 11 la mayor. Tanto la mayor como la menor concentración corresponden a personas mayores (60 y 70 años respectivamente).

En el estudio se compararon los niveles obtenidos para las mujeres y los hombres (Tabla 53) y no se encontraron diferencias significativas en ambos niveles, aunque los valores para los homólogos analizados eran mayores en los hombres que en las mujeres. Una de las razones que podría explicar esta diferencia es la edad de las personas, la media masculina era superior a la femenina.

SAMPLE	TeBDE ^a ng/g	PeBDE1 ng/g	PeDBE ^b ng/g	HxBDE ^c ng/g	Age years
1	0.76	0.23	0.23	3.3	83
2	0.31	0.21	0.13	1.4	68
3	0.70	0.28	0.15	0.80	66
4	1.00	0.54	0.24	1.1	64
5	2.6	0.87	0.60	2.2	33
6	0.81	0.41	0.25	0.91	70
7	0.82	0.40	0.12	1.7	70
8	0.20	0.15	< 0.07	0.67	66
9	1.2	0.57	0.36	1.00	63
10	1.2	0.48	0.40	1.6	28
11	5.8	1.4	2.1	2.1	70
12	1.1	0.57	0.44	2.5	30
13	1.1	0.57	0.40	4.2	30

AVERAGE	1.36	0.51	0.42	1.83	57
MIN	0.20	0.15	< 0.07	0.67	28
MAX	5.8	1.4	2.1	4.2	83

^a BDE#47; ^b BDE#99; ^c BDE#153

Tabla 53. Medias y desv. std., de los niveles de PBDEs en ng/g de lípido en tejido adiposo humano, por sexo.

	TeBDE ^a ng/g	PeBDE1 ng/g	PeDBE ^b ng/g	HxBDE ^c ng/g	Age years
Men (n = 10)	1.58 ± 1.60	0.59 ± 0.33	0.50 ± 0.61	1.82 ± 1.05	52
Women (n = 3)	0.59 ± 0.24	0.24 ± 0.04	0.17 ± 0.05	1.84 ± 1.30	72

^a BDE#47; ^b BDE#99; ^c BDE#153

Los resultados obtenidos en este experimento se compararon con los de otros estudios homólogos realizados en Suecia (Tabla 54). Aunque en aquel momento no existían muchos datos para realizar la comparación, se puede llegar a la conclusión de que los niveles detectados en tejidos adiposos en los estudios de ambos países son del mismo orden de magnitud.



Tabla 54. Resumen de estudios de niveles de PBDEs en tejidos adiposos humanos (ng/g de lípido) en poblaciones de Suecia y España.

	TeBDE ng/g	PeBDE ng/g	HxBDE ng/g	Reference
Sweden (n = 1)	9.1	2.9	1.7	Haglund, et al. [10], 1997
Sweden (n = 27)	5.1	nr	nr	Lindström, et al. [17], 1998
Sweden (n = 121)	3.6	nr	nr	Nordström et al. [18], 1999
Spain (n = 13)	1.4	0.9	1.8	Present study

nr: not reported

La presencia de PBDEs en los tejidos adiposos humanos en España sugiere una exposición directa desde los productos comerciales, por contacto con la piel e inhalación; o bien por distintas rutas medioambientales como la cadena trófica y la exposición a través de la dieta. Este estudio, debido al reducido número de muestras analizadas, no puede considerarse representativo de toda la población española.

El otro estudio sobre la presencia de retardantes de llama bromados en humanos en España fue realizado entre 20 pacientes del Hospital Universitario de Granada durante 2003 (Fernández y col. (2006)). Todas eran mujeres y la media de edad estaba en 59.7 años (rango entre 24-81 años). Otro dato relevante sobre el grupo de estudio es que según el índice de masa corporal, 19 de las 20 mujeres examinadas podían considerarse obesas (BMI > 28.5 kg/m²).

A las pacientes se les extrajo muestras de tejido adiposo para su análisis en PBDEs y PBBs. Los resultados de concentración PBDEs se muestran a continuación:

Tabla 55. Concentración (ng/g de lípido) de congéneres de PBDE en muestras de tejido adiposo humano en el sureste español.

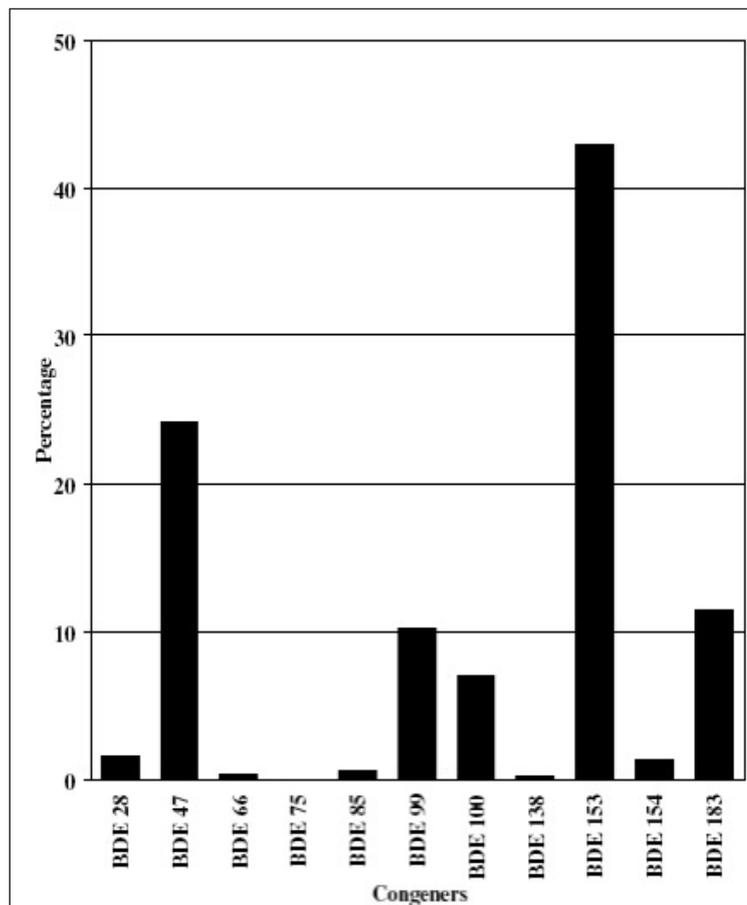
	BDE 28	BDE 47	BDE 66	BDE 75	BDE 85	BDE 99	BDE 100	BDE 138	BDE 153	BDE 154	BDE 183	ΣPBDE
1	0.067	0.474	0.016	0.001	0.009	0.173	0.133	0.008	0.876	0.041	0.528	2.33
2	0.036	0.575	0.007	-	0.009	0.178	0.160	0.006	2.11	0.030	0.440	3.56
3	0.094	3.97	0.055	0.005	0.209	2.34	1.035	0.044	1.65	0.210	0.349	9.97
4	0.082	1.85	0.033	0.002	0.069	0.874	0.517	0.011	1.95	0.078	0.372	5.84
5	0.031	0.423	0.010	0.001	0.006	0.161	0.149	0.004	0.72	0.031	0.162	1.70
6	0.051	0.755	0.013	0.001	0.016	0.232	0.193	0.010	1.10	0.045	0.562	2.98
7	0.091	0.343	0.009	-	0.009	0.160	0.113	0.010	0.94	0.033	0.312	2.02
8	0.148	4.07	0.045	0.001	0.170	1.60	1.532	0.028	2.46	0.171	0.389	10.6
9	0.048	0.577	0.011	-	0.011	0.234	0.213	0.006	1.29	0.035	0.353	2.77
10	0.043	0.718	-	0.001	0.016	0.239	0.212	0.009	1.68	0.048	0.301	3.27
11	0.049	0.694	0.018	0.000	0.012	0.222	0.180	0.006	0.827	0.047	0.146	2.20
12	0.025	0.497	0.008	-	0.006	0.230	0.155	0.006	1.49	0.028	0.448	2.90
13	0.086	1.69	0.034	0.001	0.046	0.651	0.321	0.009	0.923	0.058	0.173	3.99
14	0.024	0.463	0.008	0.001	0.019	0.249	0.217	0.009	2.53	0.030	0.647	4.20
15	0.019	0.353	0.007	-	0.005	0.156	0.076	-	1.21	0.019	0.363	2.21
16	0.050	0.877	0.010	-	0.011	0.324	0.197	-	2.95	0.029	0.347	4.79
17	0.037	0.756	0.010	-	0.011	0.326	0.196	-	0.991	0.024	0.275	2.63
18	0.028	0.438	0.009	0.001	0.009	0.238	0.111	-	0.331	0.024	0.171	1.36
19	0.043	0.676	0.016	0.001	0.021	0.445	0.366	0.006	2.70	0.059	1.031	5.36
20	0.029	0.397	0.007	0.001	0.006	0.130	0.111	-	1.40	0.015	0.137	2.23
Mean	0.054	1.03	0.017	0.001	0.034	0.458	0.309	0.011	1.51	0.053	0.375	3.85
SD	0.032	1.10	0.014	0.001	0.056	0.561	0.357	0.011	0.731	0.050	0.209	2.51
Median	0.046	0.626	0.010	0.001	0.011	0.236	0.195	0.009	1.34	0.034	0.351	2.94
%	100	100	95	65	100	100	100	75	100	100	100	100

- Below the limit of quantitation.

Con respecto a los PBDEs, de los 14 congéneres analizados el BDE#153, el BDE#47, BDE#183, BDE#99 y BDE#100 se detectaron en todas las muestras, constituyendo en algunos casos hasta el 96% del total de PBDEs. Como se puede observar en la siguiente figura, el congénere que se encontró en mayor concentración fue el BDE#153, seguido del BDE#47 y el BDE#183.

Figura 53 Contribución media de los congéneres de PBDE al total en el análisis en tejidos adiposos humanos en el sureste español.

La concentración media del total de PBDEs fue 3.84 ng/g de lípido (en un rango de 1.36-10.6 ng/g de lípido), una concentración unas 10 veces mayor que la encontrada para el total de PBBs. Como puede observarse las concentraciones obtenidas para PBDEs en este estudio son similares a las obtenidas en el estudio de Tarragona (*Meneses y col. (1999)*).



1.5. DESTINO AMBIENTAL

En este apartado se van a recoger los datos referentes a la persistencia de los contaminantes en el medio ambiente, a los estudios realizados para la determinación del potencial de bioacumulación y biomagnificación de estas sustancias y los datos relacionados con su transporte a larga distancia. Para la realización de este apartado se ha utilizado como referencia principal los proyectos de perfil de riesgo, elaborados por el grupo de trabajo especial del Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes del Convenio de Estocolmo.

1.5.1. HEXABROMOBIFENILO

1.5.1.1. PERSISTENCIA

El estudio de *EHC (1994)* llega a la conclusión de que los bifenilos polibromados son estables y persistentes en el medio ambiente. La degradación de los PBB por reacciones químicas puramente abióticas (excepto las reacciones fotoquímicas) se considera poco probable.

En la atmósfera, los dos procesos que pueden provocar una degradación o transformación apreciables de los PBB son la fotooxidación por radicales hidroxilo (OH) y la fotólisis directa. Sobre la base de una relación entre la estruc-



tura y la actividad para el cálculo de las vidas medias de las reacciones en fase de gas de los radicales hidroxilo con compuestos orgánicos (Atkinson, 1987b), la vida media estimada del hexabromobifenilo por efecto de la reacción con radicales OH[•] es de 182 días. La importancia de la reacción fotoquímica en condiciones de iluminación solar para la degradación o transformación de los PBB en la atmósfera no puede evaluarse por falta de información. (Tomado en forma abreviada de US ATSDR, 2004).

En EHC 152 (IPCS, 1994) se hace referencia a experiencias de laboratorio en un medio de metanol que muestran una rápida fotodegradación del 2,2',4,4',5,5'-hexabromobifenilo (degradación del 90% al cabo de 9 minutos) y dan como resultado fundamentalmente PBB con menor índice de bromo. Sin embargo, en US ATSDR (2004) se plantea la pregunta de si esa fotólisis podría darse también en agua, debido a la falta de grupos activos. Por consiguiente, no es seguro que el hexabromobifenilo pueda degradarse rápidamente en la atmósfera.

La biodegradación en agua en condiciones aeróbicas es baja, y aunque los bifenilos con un grado de sustitución inferior podrían biodegradarse en agua y sedimentos aeróbicos (Kong y Saylor, 1983; Sugiura, 1992; Yagi y Sudo, 1980), los bifenilos con un grado de sustitución superior son resistentes a la biodegradación aeróbica (Kawasaki, 1980; Sasaki, 1978; Shelton y Tiedje, 1981) (tomado de US ATSDR, 2004). Este hecho viene avalado además por la medición (por GC) de un nivel despreciable de biodegradación del hexabromobifenilo en un ensayo de biodegradabilidad limitado a cuatro semanas (OECD TG 301C), que dio como resultado una reducción del 4% en la concentración total medida por GC (Base de datos del Gobierno del Japón, NITE, 2006). Este resultado significa que el período medio de degradación en agua es superior a dos meses.

En condiciones anaeróbicas se ha demostrado que los microorganismos presentes en los sedimentos fluviales extraídos de zonas pobladas pueden biodegradar PBB con alto grado de sustitución, incluidas mezclas de FireMaster (Morris y col., 1992), para formar productos con inferior índice de bromo (tomado de US ATSDR, 2004). Sin embargo, no se ha investigado la capacidad de la microflora de los sedimentos procedentes de zonas apartadas, por lo que no puede evaluarse si la reducción anaeróbica del bromo puede ser una causa apreciable de degradación en condiciones anaeróbicas.

Hay informes en el sentido de que los PBB son persistentes en condiciones naturales sobre el terreno. La información existente sobre el destino de los PBB en el suelo es escasa. Las muestras de suelo de un antiguo centro de fabricación de PBB, analizada varios años después de una fuga accidental, todavía contenían PBB. Sin embargo, la composición de los congéneres difería de la mezcla original de PBB, lo que indicaba una degradación del residuo de PBB en las muestras de suelo. Según el examen de EHC de 1994, los estudios de seguimiento realizados durante un período de tres años después de finalizar la producción de PBB no mostraban ninguna disminución significativa de los niveles de PBB en los sedimentos de un río. En investigaciones de laboratorio, las mezclas de PBB parecen ser bastante resistentes a la degradación microbiana. (Tomado de EHC 152 (IPCS, 1994).) Esto significa que el período medio de degradación en el suelo y los sedimentos es > 6 meses.

En US ATSDR (2004) se hace referencia a estudios realizados en suelos con altos niveles de FireMaster en los que la degradación del hexabromobifenilo fue "significativa" durante un período de varios años, pero no completa. Sin embargo, en otros suelos, en los que las concentraciones eran inferiores, o a los que se habían añadido fertilizantes, la degradación fue aún más lenta. La degradación se atribuyó a procesos de fotodegradación, aun cuando este proceso sólo puede tener lugar en la superficie del suelo (US ATSDR, 2004).

Conclusión

A pesar de la fotodegradación en metanol, es dudoso que el hexabromobifenilo pueda degradarse rápidamente en la atmósfera. Hay indicios de degradación baja o nula en agua (DT₅₀ > 2 meses), suelo y sedimentos (DT₅₀ > 6 meses), tanto en laboratorio como en el medio natural. Por consiguiente, el hexabromobifenilo se considera altamente persistente.



1.5.1.2. BIOACUMULACIÓN

El examen de *EHC* sostiene que los PBB son lipofílicos y capaces de bioconcentrarse en la cadena trófica. Confirma también este punto el seguimiento de los resultados de estudios sobre la fauna salvaje. Por ejemplo, carpitas cabezonas (*Pimephales promelas*) capturadas en un río donde los niveles de PBB en el agua se mantenían constantemente por debajo de 0,1 g/l concentraron esos contaminantes en sus cuerpos más de 10.000 veces en dos semanas de exposición (*EHC 152 (IPCS, 1994)*).

Tal como era de esperar dada su elevada lipofilicidad, los PBB muestran una marcada tendencia a acumularse en animales. Sin embargo, sólo se dispone de datos sobre eslabones sueltos de ciertas cadenas tróficas. Se ha informado de que compuestos similares, por ejemplo los PCB, que se hallan mucho más difundidos en el medio ambiente, pueden tener factores de bioconcentración de 3 a 4 órdenes de magnitud entre el agua y el pez, con otros 1 ó 2 órdenes de magnitud entre el pez entero y los tejidos grasos de sus predadores, como el cormorán, la garza real y la foca (*Pearson, 1982*). (Tomado de *EHC 152 (IPCS, 1994)*.)

Esto viene avalado por la literatura reciente. Así, por ejemplo, en *US ATSDR (2004)* se afirma que los PBB pueden pasar del agua a los organismos acuáticos en los que tiene lugar la bioconcentración. Los datos de diferentes laboratorios sobre la bioconcentración de los PBB en peces muestran una amplia variación. El factor de bioconcentración (BCF) determinado experimentalmente para el hexabromobifenilo (mezclas de congéneres no especificados) en todo el cuerpo de las carpitas cabezonas (*Pimephales promelas*) fue 18.100 en una exposición de 32 días (*Veith y col., 1979*). En el filete de carpita cabezona, el BCF estimado fue >10.000 (*Hesse y Powers, 1978*). El valor BCF por peso de lípido del 2,2',4,4',6,6'-hexabromobifenilo en peces millón (*Poecilia reticulata*) fue 708.000 (*Gobas y col., 1989*) (cita abreviada de *US ATSDR, 2004*). Se registraron valores BCF por peso que variaban entre 4.700 y 16.000 en una prueba de 60 días con la carpa *Cyprinus carpio* y concentraciones de hexabromobifenilo de entre 0,1 y 1 µg/L (*Base de datos del Gobierno del Japón, NITE, 2006*).

Además, se ha demostrado la existencia de un potencial de biomagnificación merced al trabajo de *Jansson y col. (1993)*, que descubrieron un factor de biomagnificación (BMF) para el 2,2',4,4',5,5' hexabromobifenilo (congénere PBB 153) en torno a 175, comparando las concentraciones en tejido graso de presas (arenques) y predadores (focas del Báltico). Dicho BMF estaba en el mismo nivel que el del congénere PCB 153. Estos hallazgos fueron ratificados por *Vorkamp y col. (2004)*, que halló que las concentraciones de hexabromobifenilo (PBB 153) en lípidos de oso polar presentaban un factor unas 100 veces superior al de la foca ocelada de Groenlandia oriental. Llegaron además a la conclusión de que los PBB (y los PBDE) parecen biomagnificarse a lo largo de la cadena trófica marina de manera similar a los PCB, y que los PBB presentan indicios de un potencial más alto de biomagnificación que los PBDE (*Vorkamp y col., 2004*).

Conclusión

Con valores BCF en peso situados entre 4.700 y 18.100 (la mayoría de los cuales están por encima de 5.000) y factores de biomagnificación en la cadena trófica acuática por encima de 100, el hexabromobifenilo se considera altamente bioacumulativo y con un alto potencial de biomagnificación. Diversos autores demuestran que estas propiedades son comparables a las del de hexaclorobifenilo, del que las propiedades bioacumulativas están bien documentadas. Parece que hay indicios suficientes para hablar de alta bioconcentración y biomagnificación.



1.5.1.3. POTENCIAL DE TRANSPORTE A LARGA DISTANCIA

La distribución del hexabromobifenilo en el medio ambiente vendrá determinada por su elevado $\log K_{ow}$ (6,39) y su baja solubilidad en agua (3 $\mu\text{g/L}$), lo que se traduce en su absorción por la materia formada por partículas (polvo, suelo y sedimentos) y por el material orgánico (incluidos los organismos vivos). Además, la combinación de estas propiedades y la relativamente baja presión de vapor (entre $6,9 \times 10^{-6}$ y $7,5 \times 10^{-4}$ Pa) del hexabromobifenilo, da como resultado un bajo potencial de volatilización (constante estimada de la Ley de Henry de $3,95 \times 10^{-1}$ Pa m^3/mol).

La evaluación del potencial de transporte del hexabromobifenilo a larga distancia podría hacerse comparando las propiedades del hexabromobifenilo con las de los contaminantes orgánicos persistentes actualmente incluidos en la lista. Como punto de partida para la evaluación del hexabromobifenilo se han utilizado los valores más altos y más bajos de propiedades físico-químicas que aparecen en el Tabla 56 (para la presión de vapor, sólo el valor a 25 °C).

La solubilidad en agua y la presión de vapor, así como las constantes de la Ley de Henry calculadas a partir de esos valores de los contaminantes orgánicos persistentes actualmente incluidos en la lista del Anexo A se recogen en el Tabla 56 junto con la información sobre el hexabromobifenilo.

Tabla 56. Solubilidad en agua, presión de vapor y constante de la Ley de Henry calculada (a 25 °C) para el hexabromobifenilo y los COPs actualmente incluidos en la lista.

Sustancia	Solubilidad en agua (mg/L)	Pv (Pa)	Constante de Henry (Pa·m ³ /mol)
Hexabromobifenilo-min	0,011	$6,9 \times 10^{-6}$	0,39
Hexabromobifenilo-max	0,003	$6,9 \times 10^{-6}$	1,44
POP-min	0,0012 (DDT)	$2,5 \times 10^{-5}$ (DDT)	0,04 (endrin)
POP-max	3,0 (toxafeno)	27 (toxafeno)	3726 (toxafeno)
POP-2 nd max	0,5 (dieldrin)	0,04 (heptacloro)	267 (heptacloro)

La Tabla 56 muestra que la solubilidad en agua del hexabromobifenilo es la menor de los contaminantes orgánicos persistentes (DDT), en tanto que la presión de vapor del HexaBB es un orden de magnitud más baja que la del DDT. Las dos constantes de la Ley de Henry calculadas para el hexabromobifenilo se hallan completamente dentro del intervalo marcado por los contaminantes orgánicos persistentes actualmente incluidos en la lista, siendo al menos un orden de magnitud más altas que el compuesto que tiene la constante más baja.

Sobre la base únicamente de la presión de vapor, el potencial de transporte atmosférico a larga distancia del hexabromobifenilo es bajo comparado con la mayoría de los contaminantes orgánicos persistentes actualmente incluidos en la lista, mientras que una comparación de las constantes de la Ley de Henry sitúa el hexabromobifenilo en una posición cercana al endrin.

En apoyo de la evaluación del potencial de transporte a gran distancia en el medio ambiente, los datos obtenidos en el seguimiento demuestran que esta sustancia ha conseguido llegar a zonas remotas como el Mar de Barents y Groenlandia. En el Ártico, diversas investigaciones han hecho mediciones de hexabromobifenilo en muestras de animales. Los resultados se han recogido de manera resumida en la Tabla 38.

Un estudio reciente basado en modelos matemáticos, *Scheringer y col. (2006)* analizó la persistencia y el potencial de transporte a gran distancia de cuatro posibles contaminantes orgánicos persistentes, incluidos la clordecona y el hexabromobifenilo. Llegaron a la conclusión de que estos posibles contaminantes orgánicos persistentes poseen propiedades de persistencia y capacidad de transporte a gran distancia similar a las de varios contaminantes orgánicos persistentes conocidos.



Conclusión

Aunque el hexabromobifenilo es menos volátil que cualquiera de los contaminantes orgánicos persistentes actualmente incluidos en la lista, se encuentra en toda la fauna salvaje del Ártico, lo que demuestra que posee un alto potencial de transporte a gran distancia en el medio ambiente. Dicho potencial del hexabromobifenilo queda reforzado por el estudio de modelización de *Scheringer y col. (2006)*.

1.5.2. PENTABROMODIFENIL ÉTER

1.5.2.1. PERSISTENCIA

En la bibliografía, son escasos los valores estimados para el período de semivida del PDBE en los distintos compartimientos ambientales. En la Tabla 57, se resumen las estimaciones de períodos de semivida que se hallan en la bibliografía.

Tabla 57. Períodos de semivida del pentaBDE (BDE-99) en distintos compartimientos ambientales, estimados mediante el programa EPIWIN, de Syracus Corporation.

Compartimiento ambiental	Período estimado de semivida (d)	Referencias
Suelo	150	Palm 2001, Palm y otros 2002
Sedimentos aeróbicos	600	Palm 2001, Palm y otros 2002
Agua	150	Palm 2001, Palm y otros 2002
Aire	19	Palm y otros 2002
	11	Vulykh y otros 2004

Cabe señalar que se debe proceder con cautela cuando se utilicen estimaciones de períodos de semivida obtenidos con este programa, (<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm>). El programa *EPI Suite* está destinado únicamente a la determinación de parámetros en sustancias químicas, y posiblemente no sea apropiado para la consideración de sustancias con fines de control mundial. Debido al interés en esta materia, es probable que se publiquen datos de períodos de semivida de nuevos estudios; no obstante, parece improbable que se modifique sustancialmente la imagen ofrecida por los datos existentes. También es probable que, en el futuro, se dilucide la naturaleza de los productos de la degradación de los PBDE, lo que llevaría a una consideración de la toxicidad de éstos.

Schaefer y Flaggs (2001) llevaron a cabo un estudio de degradación anaeróbica de 32 semanas de duración, utilizando una mezcla de BDE-47 (un tetraBDE) no marcado y marcado con ^{14}C , incorporado a sedimentos. El estudio mostró que <1% de la radiactividad total se recuperó como $^{14}\text{CO}_2$ y $^{14}\text{CH}_4$; esto indica que, en esencia, no se había producido mineralización alguna. En términos generales, el estudio halló que los niveles de degradación no tenían significación estadística; no obstante, el método analítico de HPLC con detección radiométrica indicó que algunos productos se habían formado en las muestras de 32 semanas. En 26 de las 42 muestras analizadas, se identificaron entre uno y tres de estos picos. Se está trabajando para identificar estos productos.

Diversos estudios que utilizaron columnas de sedimentos muestran que los congéneres de pentaBDE depositados en sedimentos marinos europeos a principios de los años setenta aún se encuentran presentes en cantidades significativas lo que indica una elevada persistencia en sedimentos (*Covaci y otros 2002a, Nylund y otros 1992, Zegers y otros 2000, Zegers y otros 2003*).

En comparación con otros contaminantes orgánicos persistentes de características estructurales similares (PCBs),



algunos autores (*Prevedouros y otros (2005)*) indican que los tiempos de degradación en suelo, agua y sedimentos podrían ser mayores a los obtenidos mediante el programa EPIWIN (Tabla 57). Estos autores indican un periodo de semidegradación de hasta 10 años.

Conclusión

En base a las propiedades físico-químicas, se obtienen periodos de degradación más bajos (Tabla 57) que los que cabría pensar al comparar los PBDEs con otros contaminantes orgánicos persistentes de estructura similar como los PCBs o incluso los PBBs.

1.5.2.2.- BIOACUMULACIÓN

1.5.2.2.1. Estudios sobre bioacumulación y biomagnificación en redes alimentarias locales

Diversos estudios se han centrado en el potencial de bioacumulación y biomagnificación de PBDE. Los estudios muestran un incremento de las concentraciones en la biota con niveles tróficos crecientes en las redes alimentarias pelágicas y del Ártico. Los factores calculados de bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación indican el potencial del pentaBDE de bioacumulación y biomagnificación. En la Tabla 58, se resumen los valores calculados en la bibliografía. El coeficiente de partición octanol/agua ($\log K_{ow}$) del pentaBDE en dichos estudios es de 6,5-7,4. Los estudios más recientes se describen a continuación.

En un estudio de mayor envergadura llevado a cabo en la ciudad de Estocolmo, Suecia y sus alrededores (*Lithner y otros 2003*), se incluyeron análisis de PBDE en mejillones cebra (*Dreissena polymorpha*). Se recogieron mejillones de un sitio de referencia y se los transplantó en canastas a otros sitios corriente abajo, en el Lago Mälaren, Saltsjön y diversos lagos más pequeños. Existe una corriente de agua dulce que fluye desde el Lago Mälaren, luego atraviesa Estocolmo y por último pasa al Mar Báltico, que es salado, a través de Saltsjön. Se identificaron cinco congéneres de PBDE (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 y BDE-154). El patrón de congéneres estaba dominado por el BDE-47 y el BDE-99 (cuatro y cinco iones de bromuro, respectivamente) y era similar al producto técnico pentaBDE. Los factores de bioacumulación (BAF) de los diversos compuestos estudiados se estimaron utilizando datos de partículas en suspensión recogidas en 1998-99 en muestras de sedimento en los mismos sitios, en Riddarfjärden y Saltsjön (*Broman y otros 2001*). Se dio por supuesto que las concentraciones de partículas en suspensión reflejan las concentraciones del agua. Los BAF se calcularon utilizando las concentraciones en peso de lípidos en mejillones y concentraciones basadas en carbono orgánico en las partículas en suspensión.

Por comparación con otros compuestos (PCB, DDT, HCB), los BDE presentaron los factores de bioacumulación más elevados, desde 1 hasta 2. El factor de bioacumulación (= nivel en mejillones/nivel en partículas en suspensión) del pentaBDE fue de 1,8.

Tabla 58. Factores calculados de bioconcentración (BCF, por sus siglas en inglés), bioacumulación (BAF, por sus siglas en inglés), y biomagnificación (BMF, por sus siglas en inglés) de un pentaBDE (BDE-99) en la bibliografía de estudios ambientales de redes alimentarias pelágicas y del Ártico.

Medida	Organismo	Área	Valor	Referencia
BCF	Cyprinus carpio	Japón	17 700	CITI, 2000
BAF	Dreissena polymorpha	Lago Mälaren, Suecia	1,8	Lithner y otros 2003
BMF	Huevos de arao/arenque	Mar Báltico	17	Sellström 1996
	Foca gris/arenque	Mar Báltico	4,3	Sellström 1996
	Salmón/espadín	Mar Báltico	10	Burreau y otros 1999
	Salmón/espadín	Mar Báltico	5,9	Burreau y otros 2000
	Salmón del Atlántico/arenque pequeño	Mar del Atlántico Norte	3,8	Burreau y otros 2000
	Plancton de red/organismos bentónicos	Lago Ontario (Canadá)	0,8	Alaee y otros 2002
	Organismos bentónicos/Peces forrajeros	Lago Ontario (Canadá)	7,1	Alaee y otros 2002
	T. libellula/copépodos	Svalvard, Ártico noruego	0,65 (1,3)	Sørmo y otros 2006
	G.wilkitzkii/copépodos	Svalvard, Ártico noruego	47,6 (19,0)	Sørmo y otros 2006
	Bacalao polar/copépodos	Svalvard, Ártico noruego	2,1 (1,6)	Sørmo y otros 2006
	Bacalao polar/T. inermis	Svalvard, Ártico noruego	1,9 (1,2)	Sørmo y otros 2006
	Bacalao polar/T. libellula	Svalvard, Ártico noruego	3,4 (1,3)	Sørmo y otros 2006
	Bacalao polar/G.wilkitzki	Svalvard, Ártico noruego	0,04 (0,1)	Sørmo y otros 2006
	Foca anillada/T. inermis	Svalvard, Ártico noruego	26,8 (54,5)	Sørmo y otros 2006
	Foca anillada/T. libellula	Svalvard, Ártico noruego	43,1 (60,0)	Sørmo y otros 2006
	Foca anillada/G.wilkitzki	Svalvard, Ártico noruego	0,6 (3,9)	Sørmo y otros 2006
	Foca anillada/Bacalao polar	Svalvard, Ártico noruego	13,7 (56,6)	Sørmo y otros 2006
	Oso polar/foca anillada	Svalvard,	0,3 (0,29)	Sørmo y otros 2006
	Oso polar/foca anillada	Ártico canadiense	3,4	Muir y otros 2006
Oso polar/foca anillada	Ártico canadiense	11	Muir y otros 2006	
Oso polar/foca anillada	Ártico canadiense	8,0	Muir y otros 2006	
Oso polar/foca anillada	Groenlandia	1,0	Muir y otros 2006	
Oso polar/foca anillada	Svalvard, Ártico noruego	5,9	Muir y otros 2006	

En las concentraciones de BDE-47 y BDE-99 en la red alimentaria pelágica del Lago Ontario se observan concentraciones crecientes al subir en la posición trófica (Alaee y otros 2002). En este estudio, se identificaron concentraciones de PBDE en muestras de archivo de plancton, *Mysis*, *Diporeia*, pinchagua, pejerrey, charrascos (*cottus ricei*) y truchas de lago recogidas en 1993. También se investigó la trofodinámica de los PBDE en la red alimentaria pelágica del Lago Ontario. La red alimentaria pelágica del Lago Ontario está integrada por tres niveles tróficos. La trucha de lago (*Salvelinus namaycush*) es una especie de pez superpredador en el Lago Ontario, que se alimenta de peces forrajeros, como la pinchagua (*Alosa pseudoharengus*), el pejerrey arco iris (*Osmerus mordax*) y el *Cottus cognatus*; a su vez, estos peces se alimentan de *Mysis* y *Diporeia*, que se alimentan de fitoplancton, y zooplancton identificado como plancton de red. Las concentraciones eran crecientes en cada escalón hacia arriba de la cadena alimentaria. La excepción a esta tendencia fue la biomagnificación del BDE-99 de organismos bentónicos a peces forrajeros, con un factor de biomagnificación de 0,8. Esto constituye una indicación de la descomposición del BDE-99. De hecho, el perfil de PBDE en el plancton –*Mysis* y *Diporeia*– era similar a la formulación de pentaBDE; esto indica que el BDE-99 se bioacumula en los invertebrados y comienza a ser metabolizado por los peces forrajeros.

Whittle y otros (2004) llevaron a cabo estudios de los niveles de PBDE en las comunidades de peces del Lago On-



tario y el Lago Michigan, en 2001 y 2002, y evaluaron la biomagnificación en la red alimentaria pelágica local (plankton de red/*Mysis/Diporeia* peces forrajeros (pejerrey/*Cottus ricei*/pinchagua) trucha de lago. Su análisis, que incluyó un total de cuarenta y un congéneres de PBDE, demostró que los BDE 47, 99 y 100 eran prominentes en cada nivel trófico. Los factores de biomagnificación (BMF), que representan el total de los PBDE de peces forrajeros a truchas de lago, abarcaban desde 3,71 hasta 21,01 en el Lago Michigan, y desde 3,48 hasta 15,35 en el Lago Ontario. El BMF de plancton a pinchagua era de 22,34 en el Lago Ontario.

Un estudio reciente de la cadena alimentaria del Ártico (*Sørmo y otros 2006*) arrojó los mismos resultados que el estudio de *Alaee y col.* En una cadena alimentaria marina del Ártico se investigaron concentraciones de PBDE; la cadena estaba integrada por cuatro especies de invertebrados, bacalao polar (*Boreogadus saida*), focas anilladas (*Pusa hispida*) y osos polares (*Ursus maritimus*). Los PBDE más abundantes, BDE-47 y BDE-99, se hallaron en concentraciones detectables aun en el zooplancton, el nivel trófico inferior examinado en este estudio. La mayor parte de los PBDE investigados se biomagnificaban en función del nivel trófico en la cadena alimentaria. Una excepción notable se verificó en el nivel trófico más alto, el oso polar, en el que se observó que sólo el BDE-153 se incrementaba con respecto a su presa principal, la foca anillada; esto indica que los osos polares parecen ser capaces de metabolizar y biodegradar la mayor parte de los PBDE. Los autores sugieren que esta discrepancia en el destino de los PBDE entre las distintas especies puede relacionarse con la mayor inducción de actividades de detoxificación oxidativa en el oso polar. Las tasas de absorción y desbromación posiblemente sean más importantes para las tasas de bioacumulación de PBDE en el zooplancton, el bacalao polar y las focas anilladas. El BDE-99 no mostró biomagnificación del zooplancton pelágico al bacalao polar, probablemente como consecuencia del metabolismo intestinal o tisular del BDE-99 en los peces. Además, en el zooplancton pelágico, no hubo incremento en las concentraciones de los copépodos calanoides a *T. libellula*. Para evaluar los factores de biomagnificación se utilizaron las concentraciones de PBDE en peso de lípidos y en cuerpo completo. Las concentraciones en cuerpo completo arrojaron los factores de biomagnificación más realistas, dado que los factores de biomagnificación derivados de las concentraciones en peso de lípidos parecen confundirse debido a la gran variabilidad del contenido de lípidos en los tejidos de las especies investigadas. Este estudio demuestra que los pentaBDE han alcanzado concentraciones mensurables aun en los niveles tróficos inferiores (invertebrados y peces) en el Ártico, y que se biomagnifican en la cadena alimentaria del oso polar.

Se hallaron éteres de difenilo polibromado (PBDE) en el tejido adiposo de osas polares adultas y subadultas examinadas entre 1999 y 2002 en subpoblaciones del Ártico canadiense, al este de Groenlandia y Svalbard, y en osos machos y hembras examinados entre 1994 y 2002 en el noroeste de Alaska (*Muir y otros 2006*). Sólo cuatro congéneres (BDE-47, BDE-99, BDE-100 y BDE-153) fueron detectados regularmente en todas las muestras. El BDE-47 fue el principal congener de PBDE: representó desde el 65% hasta el 82% de la PBDE. La edad no fue una covariante significativa para los PBDE individuales o la PBDE. En general, se hallaron proporciones más elevadas de BDE-99, BDE-100 y BDE-153 en muestras del Ártico canadiense que en las de Svalbard o el área de Alaska del Mar de Chukchi y de Behring. Se encontró que los cuatro congéneres de PBDE se biomagnificaban de las focas anilladas a los osos polares. Los factores de biomagnificación oso polar-foca fueron relativamente constantes, pese a las grandes distancias entre los diversos sitios. Las excepciones fueron los factores de biomagnificación de BDE-99, BDE-100 y BDE-153 en el este de Groenlandia, donde se hallaron factores más bajos que en todos los demás sitios. Esto puede implicar diferencias en la transformación de los PBDE en la red alimentaria marina que llega a los osos polares, o puede deberse a diferencias en las redes alimentarias. Se han advertido diferencias entre especies en la bioacumulación y la biotransformación del PBDE en peces; esto podría dar lugar a diferencias en los patrones de congéneres en los mamíferos que se alimentan de peces y sus predadores.

Se llevaron a cabo estudios de la biomagnificación de triBDE a decaBDE en tres cadenas alimentarias diferentes, dos en el Mar Báltico y una en el Océano Atlántico (*Law 2005*). Todos los congéneres de triBDE hasta heptaBDE se biomagnificaron, pero la biomagnificación máxima se registró para los pentaBDE.

Matscheko y otros (2002) investigaron la acumulación de siete PBDE, de ocho PCB y de dibenzoparadioxinas po-



licloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF) por parte de lombrices de tierra recogidas en suelos suecos en primavera y otoño del año 2000. Los lugares seleccionados para el muestreo fueron tierras agrícolas que recibían aplicaciones de lodos de depuradora, y un campo inundado por un río en el que previamente se había determinado una alta concentración de PBDEs. Los sitios de referencia eran suelos rurales y urbanos sin fuentes conocidas de las sustancias, con excepción de los niveles de fondo. Se recogieron lombrices de tierra (principalmente *Lumbricus terrestris*, *Lumbricus spp.*, *Aporrectodea caliginosa*, *A. rosea* y *Allolobophora chlorrotic*) de todos los sitios escogidos; se las privó de alimentos durante 24 horas para eliminar todo contenido en los intestinos, y luego se las analizó para detectar la presencia de las sustancias buscadas. Se calcularon los factores de acumulación biota-suelos (BSAF, por sus siglas en inglés) como el coeficiente de la concentración de la sustancia buscada en los lípidos de las lombrices, con respecto a la concentración en la materia orgánica de los suelos. Los BSAF de BDE-47, BDE-66, BDE-99 y BDE-100 abarcaron de 1 a 10. Fueron comparables a los identificados para los PCB, pero más elevados que los de las PCDD/Fs. En uno de los sitios agrícolas se identificaron BSAF de más de 10; más concretamente de 11, 18 y 34 para BDE 99, 47 y 100 respectivamente. No se utilizaron los datos recogidos para BDE-153, BDE-154 y BDE-183, pues se consideró que los niveles en las lombrices blancas eran inaceptables por lo elevados.

1.5.2.2.2. Resultados de la vigilancia que indican bioacumulación

Una amplia gama de estudios muestran concentraciones preocupantes en los superpredadores. Los niveles elevados en los superpredadores habitualmente indican el potencial de un compuesto de bioacumularse en la cadena alimentaria del mismo.

Diversos estudios (*Jaspers y otros 2004*, *Herzke y otros 2005*, *Lindberg y otros 2004*, *D'Silva y otros 2004*, *Law y otros 2005*, *Sinkkonen y otros 2004*, *Sellström y otros 2003*) indican que el pentaBDE tiene amplia presencia en las aves superpredadoras de Europa, como el halcón peregrino (*Falco peregrine*), el esmerejón (*Falco columbarius*), el azor (*Accipiter gentiles*), el águila dorada (*Aquila chrysaetos*) y el buitre (*Buteo buteo*). Se detectaron niveles elevados en huevos de superpredadores: el águila marina de cola blanca, el halcón peregrino, el águila pescadora y el águila dorada (*Herzke y otros 2005*, *Lindberg y otros 2004*). También se detectaron niveles elevados en marsopas comunes (*Phocoena phocoena*) europeas (*Thron y otros 2004* y *Covaci y otros 2002*).

En el Ártico, el pentaBDE se detecta en niveles elevados en las aves y los mamíferos superpredadores (*Verrault y otros 2005*, *Verrault y otros 2004*, *Norström y otros 2002*, *Herzke y otros 2003*, *Vorkamp y otros 2004a y b*, *Wolkers y otros 2004*, *Thron y otros 2004*, *Thomas y otros 2005*, *Ikonomou y otros 2002*), por ejemplo, el gavión hiperbóreo (*Larus hyperboreus*), el oso polar (*Ursus maritimus*), las focas anilladas (*Phoca hispida*) y las ballenas beluga (*Delphinapterus leucas*).

1.5.2.3. TRANSPORTE A GRAN DISTANCIA EN EL MEDIO AMBIENTE

1.5.2.3.1. Estudios ambientales sobre transporte y distribución

Existen diversos factores que indican que se produce el transporte transfronterizo a gran distancia de pentaBDE en el medio ambiente. El compuesto tiene una alta persistencia en el aire, con un período de semivida de entre 11 y 19 días (*Palm y otros 2002*, *Vulykh y otros 2004*). Los estudios de vigilancia han detectado una presencia extendida en la atmósfera europea (*ter Shure y otros 2004*, *Lee y otros 2004*, *Jaward y otros 2004*, *Harrad y Hunter 2004*, *Harrad y otros 2004*), y en el Ártico (*AMAP 2002* y *AMAP 2005*, *Peltola y otros 2001*).

El EMEP ha llevado a cabo una evaluación modelizada del potencial para el transporte atmosférico transfronterizo a gran distancia y la persistencia del pentaBDE. Se estimó que los valores del potencial de transporte a gran distan-



cia están fuertemente influidos por procesos ambientales tales como la degradación, la deposición, la partición gas/partículas y el intercambio gaseoso con la superficie subyacente. Se observó que el principal proceso de remoción de la atmósfera para los dos congéneres BDE-47 y BDE-49 es la deposición a la tierra y al agua de mar, con valores de 78% a la tierra y 15% al mar para el BDE-47 y 77% a la tierra y 21% al mar para el BDE-99. Sólo se degradó el 7% del BDE-47 y el 2% del BDE-99. El período de semivida en aire se calculó en 7 días para el BDE-47, y 11 para el BDE-99. Los resultados mostraron una distribución espacial de BDE-47 que cubre el Ártico, Europa, el Mar Mediterráneo y el norte de África. El BDE-99 se disemina a mayores distancias, y se extiende por el Ártico, el océano Atlántico, Asia y África. Se calcularon las distancias de transporte (DT) para ambos congéneres. Éstas fueron de 2300 km para el BDE-47 y de 2800 km para el BDE-99 (EMEP 2004).

Wania y Dugani (2003) examinaron el potencial para el transporte a gran distancia de los PBDE mediante diversos modelos (*TaPL3-2.10*, *ELPOS-1.1.1*, *Chemrange-2*, y *Globo-POP-1.1*), y varias propiedades físicas y químicas, por ejemplo solubilidad en agua, presión de vapor, $\log K_{ow}$, $\log K_{oa}$, $\log K_{aw}$, y los períodos estimados de semivida por diversos medios. Observaron resultados comparables en todos los modelos: el éter de tetrabromodifenilo demostró el mayor potencial de transporte atmosférico, y el éter de decabromodifenilo, el menor. Los investigadores estimaron valores de distancia de transporte característica (DTC) de 1113 a 2483 km para el congénere tetrabromo, 608 a 1349 para el pentabromo, 525 a 854 para el hexabromo, y 480 a 735 para el decabromo. La DTC se define como la distancia recorrida por una masa de aire hasta que se elimina aproximadamente el 63% de la sustancia química, por procesos de degradación o deposición (*Gouin y Mackay 2002*).

La evaluación de riesgo de la UE (*UE 2000*) concluyó que la mayor parte de las emisiones terminan en el suelo. Del suelo, se estima que el pentaBDE se desplaza principalmente a través de lixiviación con agua en la fracción de sólidos en suspensión, o a través de la erosión eólica donde ésta se produce. Una pequeña porción de la sustancia en el suelo puede volatilizarse, especialmente en la estación cálida, de modo que éste puede ser considerado un mecanismo de transporte alternativo plausible, además de la volatilización y el transporte advectivo identificados en la literatura. Si bien el pentaBDE tiene una baja solubilidad en agua, se lo ha detectado en lagos y mares, y puede ser transportado por agua en las fases soluble y particulada (*Peltola y otros 2001*). La presencia en aves migratorias y peces indica la posibilidad de transporte mediante la migración de animales, pero la vía principal parece ser a través de la atmósfera.

Los niveles detectados en la atmósfera, biota y medio ambiente del Ártico son sólidos indicadores del potencial de los pentaBDE para el transporte a gran distancia (*Verreault y otros 2005*, *Verreault y otros 2004*, *Norstrøm y otros 2002*, *Herzke y otros 2003*, *Vorkamp y otros 2004a y b*, *Wolkers y otros 2004*, *Thron y otros 2004*, *Thomas y otros 2004*, *Ikomomou y otros 2002*, *Christensen y otros 2002*, *de Wit y otros 2004*, *AMAP 2002* y *AMAP 2005*). Así como los encontrados en zonas remotas de Europa (*Vives y otros 2004*, *Hassanin y otros 2004* y *Zenegg y otros 2003*).

1.5.3. OCTABROMODIFENIL ÉTER

No existe tanta información editada sobre los congéneres característicos del OctaBDE como en el caso del PentaBDE. Este apartado se ha realizado tomando como base la información recogida por la UE y sus estados miembros para realizar la propuesta de inclusión del OctaBDE en el Anexo A del Convenio de Estocolmo, que a su vez se basa en la valoración de riesgos del Octabromodifenil éter realizada por la UE.

1.5.3.1. PERSISTENCIA

Se ha observado que el éter de octabromodifenilo se fotodegrada con rapidez en una mezcla de solventes orgánicos, con un período de semidesintegración de 5 horas aproximadamente, pero la importancia de ese hallazgo es dudosa desde el punto de vista ambiental (*Comisión Europea, 2003*). Además, se prevé que el octaBDE es adsorbido efi-



cientemente hacia sedimentos y suelos, lo que significa que sólo una pequeña parte de ese éter de difenilos polibromados quedará expuesta a la luz solar y, en consecuencia, podría fotodegradarse. No se dispone de información sobre la hidrólisis del octaBDE, pero no se prevé que en el caso del octaBDE sea un proceso importante en el medio ambiente.

En cuanto a la degradación biótica, el octaBDE no se puede biodegradar fácilmente en los ensayos normales (no se observó ninguna degradación durante 28 días) y no se prevé (por analogía con otros éteres de difenilos bromados) que se degrade rápidamente en condiciones anaerobias. Sin embargo, se ha observado que otros congéneres muy bromados (éter de deca- y nonabromodifenilo) se degradan en condiciones anaerobias en lodos de depuradora, aunque muy lentamente (*Gerecke y otros, 2005*). Los hechos observados parecen indicar que la degradación biótica o abiótica del octaBDE es poco importante.

Cabe señalar que la degradación de éteres de difenilos polibromados (los PBDE) puede producir derivados que son congéneres menos bromados. Por ejemplo, *Ahn y otros (2006)* demostraron que el decaBDE inmovilizado en aerosoles en suelos/sedimentos y minerales específicos produjo una serie de éteres de pentabromodifenilo a tribromodifenilo, mediante el octaBDE como etapa intermedia. Esto puede plantear otro problema ambiental, ya que estos éteres de difenilos menos bromados suelen ser más tóxicos y mucho más bioacumulativos

1.5.3.2. BIOACUMULACIÓN

El coeficiente de partición octanol-agua (valor $\log K_{ow}$) del producto comercial se ha determinado en alrededor de 6,29 (*Comisión Europea, 2003*). Sobre la base de su $\log K_{ow}$, cabría esperar que un congénere del octaBDE fuese bioacumulativo. Sin embargo, el resultado de los experimentos indica que el octaBDE no se bioconcentra (factor de bioconcentración $<9,5$), probablemente debido a su gran tamaño, que puede impedir que cruce a través de las paredes celulares de los organismos.

No obstante, se ha observado que otros difenilos bromados presentes en el octaBDE tienen factores de bioconcentración más elevados, por ejemplo:

- 11 700 – 17 700 para el pentaBDE (*Comisión Europea, 2003*);
- Hasta 5 600 para el hexaBDE (*Comisión Europea, 2003*).

Por tanto, los difenilos menos bromados tienen un factor de bioconcentración que cumple perfectamente los criterios de acumulación. Como no sólo están presentes en el octaBDE (el éter de pentabromodifenilo y el éter de hexabromodifenilo constituyen hasta el 12% del producto comercial), sino que también pueden aparecer como resultado de la degradación de difenilos más bromados, es posible considerar bioacumulativo al octaBDE.

El Informe de Evaluación de Riesgos de la UE (*Risk Assessment Report*) (*Comisión Europea, 2003*) comunica que se han detectado éteres de difenilos bromados con mayor y menor contenido de bromo que el octaBDE en algunas muestras de biota, en particular en huevos de aves depredadoras. En teoría, los congéneres con mayor contenido de bromo no deberían acumularse, ya que son grandes moléculas que no tienen la posibilidad de atravesar las paredes celulares. Sin embargo, los trabajos realizados por *Sellström y otros (2005)* muestran una notable acumulación de estas sustancias (hepta- y decaBDE, entre otros éteres de difenilos bromados) en halcones silvestres. *Verreault y otros (2005)* observaron acumulación de varios congéneres del éter de octabromodifenilo (más y menos bromados) en varias muestras ambientales de dos de los principales depredadores del Ártico, y *De Wit y otros (2006)* comunicaron una variedad de éteres de difenilos polibromados en el Ártico. En consecuencia, se podría esperar un comportamiento similar del éter de octabromodifenilo. Además, otros estudios (*Tomy y otros, 2004; Stapleton y otros, 2004*) mencionan que la biotransformación de los éteres de difenilos polibromados mediante la desbromación puede conducir a parámetros de bioacumulación más altos que los previstos, y al consiguiente peligro de biomagnificación.



Aplicando el enfoque de punto de referencia propuesto por *Scheringer (1997)* y *Beyer y otros (2000)* (que indica que las propiedades intrínsecas de una sustancia se pueden evaluar estudiando las de sustancias similares respecto de las cuales existan más datos), es posible que el éter de octabromodifenilo sea bioacumulativo.

1.5.3.3. POTENCIAL DE TRANSPORTE A GRAN DISTANCIA

En el Informe de Evaluación de Riesgos de la UE (*Comisión Europea, 2003*), se notifica que la presión de vapor del octaBDE es de $6,59 \times 10^{-6}$ Pa a 21 °C. Como grupo, los éteres de difenilos bromados tienen bajas presiones de vapor, y la presión de vapor tiende a decrecer con el aumento de la bromación. En el mismo informe, el período de semi-desintegración en la atmósfera del éter de octabromodifenilo se estima en 76 días, lo que significa que el transporte a gran distancia de esta sustancia es posible.

Tabla 59. Solubilidad en agua, presión de vapor y constante de la Ley de Henry calculada (a 25 °C) para el hexabromobifenilo y los COPs actualmente incluidos en la lista.

Sustancia	Solubilidad en agua (mg/L)	PV (Pa)	Constante de Henry Pa m ³ /mol
octaBDE *	0.0005	6.59×10^{-6}	10.6
COP-min	0.0012 (DDT)	2.5×10^{-5} (DDT)	0.04 (endrin)
COP-máx	3.0 (toxafeno)	27 (toxafeno)	3726 (toxafeno)
COP-2° máx	0.5 (dieldrina)	0.04 (heptacloro)	267 (heptacloro)

La Tabla 59 muestra la solubilidad en agua, la presión de vapor y la constante de la Ley de Henry del octaBDE en comparación con los valores máximos y mínimos de COPs ya incluidos en la lista. La constante de la Ley de Henry, propiedad clave para determinar si existe el peligro de transporte de una sustancia a gran distancia en el medio ambiente, se sitúa bien dentro de los límites establecidos por los otros COPs. Teniendo en cuenta este hecho y su período de semidesintegración, se puede llegar a la conclusión que el octaBDE tiene muchas posibilidades de ser transportado a grandes distancias en el medio ambiente.

No existen datos de vigilancia del éter de octabromodifenilo como tal procedentes de lugares alejados. En general, durante los últimos veinte años las concentraciones de éteres de difenilos polibromados han aumentado exponencialmente en la biota ártica. Los congéneres menos bromados (por ejemplo, éteres de pentabromodifenilo y éteres de hexabromodifenilo) presentes en el octaBDE parecen ser susceptibles de transporte a gran distancia en el medio ambiente, posiblemente a través de la atmósfera, ya que se les encuentra en abundancia en sedimentos y biota de zonas alejadas (*Environment Canada, 2004*).

En el caso de otros congéneres bromados, se ha demostrado que el heptaBDE y el decaBDE están presentes en partículas en suspensión en el ártico superior (*Wang y otros, 2005*). En el estudio para la elaboración de modelos realizado por *Wania y Dugani (2003)*, según el examen realizado en la Comisión Europea en 2004 se llegó a la conclusión de que es posible que el éter de decabromodifenilo fuese casi exclusivamente adsorbido hacia partículas en la atmósfera que controlarían eficazmente el transporte de la sustancia a gran distancia. Además, la presencia de éter de decabromodifenilo en musgo de regiones relativamente lejanas de Noruega, y en aves y mamíferos de regiones polares, ha sido atribuida al transporte de partículas a gran distancia (*Comisión Europea, 2004*).

En resumen, los datos disponibles de congéneres bromados en menor o mayor grado (algunos de los cuales también presentes en el octaBDE) muestran que podrían ser transportados a gran distancia en el medio ambiente. El análisis de las propiedades químicas del octaBDE parece apoyar estas conclusiones, ya que la constante de la Ley de Henry es muy similar a las de los COPs ya reconocidos. Por tanto, cabe esperar que el octaBDE es susceptible de ser transportado a gran distancia en el medio ambiente.



1.6. EVALUACIÓN DEL RIESGO

1.6.1. HEXABROMOBIFENILO

1.6.1.1. TOXICIDAD

Tal como se explica en la Apartado 1.1.1, el término “hexabromobifenilo” abarca 42 bifenilos hexabromados o congéneres diferentes, según la lista que figura en el Anexo I. El examen de *EHC (IPCS, 1994)* indica que los bifenilos hexabromados son los más tóxicos de la clase de los bifenilos polibromados (PBB) y que los homólogos superiores (bifenilos hepta-, octa-, nona- y decabromados) son de toxicidad decreciente. Los estudios toxicológicos sobre el hexabromobifenilo se han centrado sobre todo en el congénere 2,2',4,4',5,5'- hexabromobifenilo (PBB-153), que es el principal componente de la mezcla de PBB que forma el *FireMaster®*. La toxicidad del *FireMaster®* parece depender primordialmente de sus componentes menores: 2,3,3',4,4',5-hexabromobifenilo, 2,3',4,4',5,5'-hexabromobifenilo, 3,3',4,4',5,5'-hexabromobifenilo (PBB-169) y 2,3',4,4',5-pentabromobifenilo (*IPCS, 1994*). Los congéneres predominantes (2,2',4,4',5,5'-hexabromobifenilo y 2,2',3,4,4',5,5'-heptabromobifenilo) son menos tóxicos (*IPCS, 1994*). Otros contaminantes tóxicos en mezclas técnicas de PBB son, por ejemplo, los naftalenos polibromados (HBN). El hexabromonaftaleno ha sido identificado como un contaminante tóxico del Firemaster BP-6 ó FF-1 en niveles de aproximadamente 150 ppm (*Birnbaum y col., 1983*, según se informa en *US ATSDR, 2004*). Los efectos toxicológicos de los PBB en estudios sobre seres humanos y sobre animales, tal como se describen en la literatura científica, se consideran atribuibles sobre todo a la exposición a los congéneres de hexabromobifenilo (*EHC 152 (IPCS, 1994)* y *US ATSDR, 2004*), aunque tampoco puede pasarse por alto una posible contribución de los HBN a la toxicidad de aquéllos.

Mecanismo de acción

El hexabromobifenilo, al igual que todos los PBB, es un potente inductor de enzimas hepáticas metabolizantes como el citocromo P-450 en el hígado. Se considera que el mecanismo de actuación subyacente a varios de los efectos toxicológicos de algunos de estos compuestos, entre ellos la inducción de enzimas metabolizantes, inmunotoxicidad, hepatotoxicidad y toxicidad reproductiva, es debido a la interacción con el receptor celular Ah (que es también el blanco de las dioxinas policloradas, los furanos y los PCB como dioxinas), que provoca alteración de la expresión génica (*Poland & Glover, 1977, 1980; Poland y col., 1979; Goldstein, 1980; Moore y col., 1980; McKinney & Singh, 1981; Parkinson & Safe, 1981; Bandiera y col., 1982, 1983; McKinney & McConnell, 1982; Nebert y col., 1982; Poland & Knutson, 1982; Robertson y col., 1982b, 1984c,d; Safe y col., 1982, 1985; Aust y col., 1983; Dannan y col., 1983; Lai, 1984; Safe, 1984, citado en IPCS, 1994*).

Toxicocinética

El hexabromobifenilo es rápidamente absorbido por el cuerpo, siendo los alimentos la principal vía de exposición humana, debido a la acumulación y biomagnificación en la cadena trófica (*IPCS, 1994; US ATSDR, 2004*). La mayoría de los estudios de toxicología animal han utilizado la vía oral de exposición y es escasa la información disponible sobre exposición vía inhalación y a través de la piel, si bien es probable que la exposición de los trabajadores tenga lugar a través de esas vías (*Wolff y col., 1979a, citado en IPCS 1994*). Una vez absorbido, el hexabromobifenilo se distribuye ampliamente por el cuerpo y se acumula, hallándose las concentraciones más altas en el tejido adiposo y, en menor medida, en el hígado (*IPCS, 1994*).

La exposición *in utero* tiene lugar mediante el traspaso de PBB a la criatura por transferencia placentaria, y los lactantes pueden también quedar expuestos a través de la leche. En la leche humana se han encontrado niveles de 2,2',4,4',5,5'-hexabromobifenilo 100 veces más altos que los hallados en la sangre materna (*Brilliant y col., 1978; Landrigan y col., 1979; Eyster, 1983*, según se informa en *IPCS, 1994*).

El metabolismo y la excreción de los hexabromobifenilos son bajos (*IPCS, 1994; US ATSDR, 2004*), y los compuestos, por consiguiente, muestran una acusada bioacumulación y persistencia en todas las especies. La vida media del 2,2',4,4',5,5'-hexabromobifenilo en los humanos se ha cifrado como promedio entre 8 y 12 años (*IPCS, 1994*), en tanto que se informa de vidas medias más breves en ratas, monos y otras especies. Se ha apuntado que los seres humanos pueden retener ciertos congéneres en mayor grado que los animales de experimentación (*Fries (1985b)*, citado en *IPCS, 1994*), fenómeno que se da también con las dioxinas policloradas y los furanos.

Toxicidad del hexabromobifenilo en estudios sobre animales

En estudios sobre animales de experimentación, el hexabromobifenilo muestra una toxicidad aguda relativamente baja ($LD_{50} > 1$ g/kg de peso corporal). La toxicidad es más alta después de una exposición reiterada, debido a la progresiva acumulación de los compuestos, y se observa un retardo característico de la letalidad después de la exposición (*Di Carlo y col., 1978; Gupta & Moore (1979)*, citado en *IPCS, 1994*). En dosis letales, la muerte se debe, según se informa, a un "síndrome de debilitamiento" con acusada pérdida de peso corporal, más que a una patología específica de un órgano (*Hutzinger y col., 1985a; McConnell, 1985*, citado en *IPCS, 1994*). Sin embargo, la exposición prolongada de animales de laboratorio a dosis comprendidas entre < 1 mg/kg de peso corporal/día y 100 mg/kg de peso corporal/día produce alteraciones en el hígado, los riñones y la tiroides, acompañados de efectos en los sistemas nervioso e inmunológico, porfiria y desórdenes en la piel (*IPCS, 1994*).

Tabla 60. Estudios toxicológicos clave sobre la toxicidad del hexabromobifenilo.

Especie	Tipo de estudio	Efecto	LOAEL/NOAEL
Rata	Toxicidad aguda a corto plazo Estudio de alimentación forzada con dosis repetidas durante 10 días	Disminución de las hormonas T4 del suero tiroideo	3 mg/kg de peso corporal/día (LOAEL) 1 mg/kg de peso corporal/día (NOAEL)
Rata Sprague Dawley	Estudio de dieta alimentaria durante 30 días	Aumento del número de folículos en la tiroides y disminución de su tamaño	0,5 mg/kg de peso corporal/día (LOAEL)
Ratones, B6C3F1	Exposición in utero y post partum a Gd Oppd 56	Adenoma y carcinoma hepatocelulares en crías	1,5 mg/kg de peso corporal/día (LOAEL) 0,15 mg/kg de peso corporal/día (NOAEL)
Mono Rhesus	Estudio de régimen alimentario de 25 a 50 semanas de duración	Pérdida de peso del 34% en machos adultos, aumento de peso del 0% en ejemplares jóvenes, proliferación de células de mucosa, inflamación crónica, colitis ulcerante grave, alopecia, queratinización de los folículos pilosos y de las glándulas sebáceas, alteraciones químicas y hepáticas de carácter clínico	0,73 mg/kg de peso corporal/día (LOAEL, machos)
Rata Sprague Dawley	Estudio de régimen alimentario de 7 meses	Disminución de las hormonas T3 y T4 del suero tiroideo	0,45 mg/kg de peso corporal/día (LOAEL)
Mono Rhesus		Aumento de la duración del ciclo menstrual en 4 de cada 7; implantación acompañada de hemorragia en 2 de cada 7. Aborto de 1 de cada 7 fetos, 1 de cada 7 fetos nacido muerto, disminución de un 12% del peso al nacer y disminución de un 22% del aumento de peso posnatal en 4 de cada 7 sobrevivientes	0,012 mg/kg de peso corporal/día (LOAEL)



En la Tabla 59 aparece información acerca de estudios toxicológicos clave que proporcionan conocimiento sobre la toxicidad del hexabromobifenilo en bajos niveles de exposición y que se consideran especialmente pertinentes para la caracterización de los riesgos toxicológicos de estos compuestos. Algunos de dichos estudios han sido utilizados por *US ATSDR* para definir los niveles mínimos de riesgo (MRL) del hexabromobifenilo (*US ATSDR, 2004*).

Entre los efectos señalados en los estudios toxicológicos cabe mencionar una disminución de las hormonas tiroideas en circulación en un estudio de 10 días de alimentación forzada de ratas con un NOAEL de 1 mg/kg de peso corporal/día (*Allen-Rowlands y col., 1981*, citado en *US ATSDR, 2004*), una disminución de las respuestas linfoproliferativas en ratas con un nivel dosimétrico de 3 mg/kg/día (LOAEL) (*Luster y col., 1980*, citado en *US ATSDR, 2004*), y toxicidad generalizada en monos Rhesus machos con dosis de 0,73 mg/kg de peso corporal/día (LOAEL) (*Allen y col., 1978; Lambrecht y col., 1978* citado en *US ATSDR, 2004*). Los PBB produjeron porfiria en ratas y ratones machos a dosis de tan sólo 0,3 mg/kg de peso corporal/día. El nivel al que no se producía ningún efecto era de 0,1 mg/kg de peso corporal/día.

Estos resultados muestran que el hexabromobifenilo producía toxicidad de larga duración en animales de laboratorio a dosis muy bajas, siendo cruciales en lo que respecta a la caracterización del riesgo los efectos observados en la tiroides de ratas a dosis de tan sólo 0,05 mg/kg de peso corporal/día, incluido un aumento del número de folículos y una disminución de su tamaño, acompañados de cambios en los niveles de circulación de las hormonas T₃ y T₄ (*Akoso y col. 1982*, citado en *US ATSDR, 2004*).

La hepatocarcinogénica del hexaclorobifenilo ha quedado demostrada en una serie de estudios con repetidas observaciones dosimétricas en ratas Fischer-344/N y ratones B6C3F1 (machos y hembras) a los que se suministró *FireMaster[®] FF-1* en dosis de 0, 0,1, 0,3, 1, 3, ó 10 mg/kg de peso corporal/día (*NTP 1983, NTP, 1992*, citado en *US ATSDR, 2004*). Entre los tumores observados cabe señalar el adenoma y el carcinoma hepatocelulares y, en las ratas hembra, colangiocarcinoma. La dosis más baja de *FireMaster[®]* que producía tumores (básicamente adenomas más que carcinomas) en ratas era de 3,0 mg/kg de peso corporal/día durante dos años, mientras que en ratones la dosis era de 10 mg/kg de peso corporal/día (*NTP 1983*, citado en *US ATSDR, 2004*). Los ratones que recibieron 0,15 mg/kg de peso corporal/día en un estudio que entrañaba exposición pre- y perinatal además de exposición de por vida no sufrieron efecto adverso alguno (*NTP, 1992*, citado en *US ATSDR, 2004*). El Organismo Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) concluyó en 1987 que existían pruebas suficientes de que el hexabromobifenilo es *carcinógeno en ratones y ratas y posiblemente también para los seres humanos (Grupo 2B)*. El hexabromobifenilo no es genotóxico en ensayos de mutación génica en células microbianas y de mamíferos *in vitro*, aunque hay informes en el sentido de que interfiere la comunicación entre célula y célula (*Sleight, 1985* citado en *IPCS, 1994*). Estos resultados, unidos a los resultados de los estudios sobre inducción de tumores (*Schwartz y col., 1980; Jensen y col., 1982, 1983, 1984; Jensen & Sleight, 1986; Rezabek y col., 1987; Dixon y col., 1988*, citado en *IPCS, 1994*) indican que estas sustancias químicas producen cáncer por mecanismos epigenéticos, que entrañan tanto toxicidad como hipertrofia hepáticas, incluida la inducción de citocromo P-450 (*IPCS, 1994*).

La administración de hexabromobifenilo por vía oral fue acompañada de efectos adversos sobre los parámetros reproductivos en una serie de animales de experimentación. Los efectos adversos más comunes sobre la reproducción fueron fallos de implantación y disminución de la viabilidad de la descendencia al nacer. Estos efectos se observaron para un nivel de dosis de 28,6 mg/kg de peso corporal/día en un estudio de toxicidad reproductiva de 15 días en ratas, con dosis administradas entre los días 0 y 14 de gestación (*Beaudoin, 1979*, citado en *US ATSDR, 2004*), y en visones, en concentraciones de 1 mg/kg de dieta (*Aulerich y Ringer, 1979*, citado en *IPCS, 1994*). Se observó un aumento de la duración del ciclo menstrual y una prolongación de la fase hemorrágica de implantación en monas alimentadas con dosis diarias aproximadas de 0,012 mg/kg de peso corporal/día durante 7 meses antes del parto y durante el embarazo. Se observaron también muertes fetales al cabo de un año de exposición, aproximadamente. Estos efectos se atribuyeron a disminuciones de la progesterona en el suero (*Lambrecht y col., 1978; Allen y col., 1978; 1979*, citado en *US ATSDR, 2004*).



Toxicidad del hexabromobifenilo en los seres humanos

La información sobre los efectos toxicológicos de los PBB (y, por inferencia, del hexabromobifenilo) en los seres humanos procede sobre todo del accidente de Michigan descrito en el Apartado 1.1.3.1 del presente proyecto de perfil de riesgos (Carter (1976), Getty y col. (1977), Kay (1977), Di Carlo y col. (1978), Damstra y col. (1982), Zabik (1982), y Fries (1985b), citado en EHC 152 (IPCS, 1994)). Dicho accidente ocasionó una amplia exposición de los consumidores, por períodos de cerca de un año, antes de que la contaminación de los alimentos por PBB fuera descubierta y las sustancias alimenticias afectadas fueran retiradas de la cadena alimentaria.

Entre los efectos adversos producidos se registraron cambios enzimáticos en el hígado, náuseas, dolor abdominal, pérdida del apetito, dolores articulares y fatiga (Anderson y col., 1978b, 1979, según se informa en IPCS, 1994), junto con informes sobre desórdenes en la piel, incluidos el acné y la pérdida de cabello, en el período que siguió a la contaminación (IPCS, 1994). Desórdenes semejantes en la piel se han constatado también en trabajadores con exposición ocupacional a los PBB (Anderson y col., 1978a, según se informa en IPCS, 1994), así como después de la exposición a las dioxinas policloradas y los furanos.

Se han realizado estudios epidemiológicos detallados sobre el estado de salud de individuos expuestos, incluido su estado inmunológico, la incidencia de cáncer, los efectos sobre la reproducción y los efectos sobre el desarrollo de los niños pequeños. Dichos estudios, en lo fundamental, no han logrado establecer un vínculo definido entre cualquiera de esos efectos y la exposición a los PBB, si bien algunos estudios han informado de una disminución de la función inmunológica en personas residentes en zonas agrícolas de Michigan (Bekesi y col., 1979, 1987), y se han registrado también efectos sobre el desarrollo de mujeres jóvenes al llegar a la pubertad (véanse más abajo los efectos perturbadores del sistema endocrino).

No hay informes de intoxicación aguda por hexabromobifenilo en humanos, y tampoco hay ninguna prueba epidemiológica sólida de hepatocarcinogénica en humanos expuestos. En estudios de control de casos de mujeres expuestas durante el episodio de contaminación de Michigan se señaló una relación entre el aumento de los niveles de suero (> 2 ppb) de PBB y un mayor riesgo de cáncer de mama (Henderson y col., 1995; Hoque y col., 1998), pero según US ATSDR, 2004 los resultados sólo parecen indicativos debido a factores tales como el pequeño número de casos, la insuficiente información sobre los factores conocidos de riesgo de cáncer y la confusión con exposiciones a otros productos químicos organoclorados.

Efectos sobre los sistemas endocrinos

Se considera que los PBB (y, por inferencia, el hexabromobifenilo) tienen efectos sobre los sistemas endocrinos. Se han evaluado con arreglo a la EU-Strategy for Endocrine Disrupters (Estrategia de la Unión Europea para las sustancias perturbadoras del sistema endocrino) y se han colocado en la categoría 1 (Indicios de actividad perturbadora del sistema endocrino en al menos una especie de animales intactos) de la lista prioritaria de productos químicos establecida con arreglo a la Estrategia de la UE. Esta categorización se basa en la existencia de indicios de retraso en la apertura vaginal de ratas recién nacidas, indicios epidemiológicos de hipotiroidismo en trabajadores expuestos a bifenilos polibromados y de un aumento de la incidencia del cáncer de mama entre las mujeres expuestas a los bifenilos polibromados (según informa el informe BKH, 2000). En una evaluación (Blanck y col., 2000) del desarrollo en la pubertad de niñas y mujeres jóvenes expuestas *in utero* y vía la leche materna a altos niveles de PBB (> 7 ppb), se halló que dicha población tenía la primera menstruación a una edad más temprana que una población igualmente alimentada con leche materna pero expuesta a niveles más bajos de PBB, o que una población muy expuesta que no había sido alimentada con leche materna. En la mayoría de la población expuesta se observó también un desarrollo prematuro del vello púbico, lo que parece indicar un efecto de los PBB sobre los fenómenos de la pubertad (Blanck y col., 2000).



- Conclusión sobre la evaluación de los efectos y la toxicidad del hexabromobifenilo

El hexabromobifenilo es rápidamente absorbido por el cuerpo y se acumula a raíz de una exposición prolongada. Aunque la toxicidad aguda del hexabromobifenilo es baja, se han observado varios efectos tóxicos crónicos, como hepatotoxicidad, en animales de experimentación con dosis en torno a 1 mg/kg de peso corporal/día a raíz de una exposición de larga duración, y se observan efectos en la tiroides de ratas con dosis de tan sólo 0,05 mg/kg de peso corporal/día. En estudios sobre animales se llegó a inducir cáncer con una dosis de 0,5 mg/kg de peso corporal/día, y el nivel en el que no se observó ningún efecto fue de 0,15 mg/kg de peso corporal/día. *El Organismo Internacional de Investigación sobre el Cáncer* ha clasificado el hexabromobifenilo como un posible carcinógeno humano (**IARC, grupo 2B**). Los PBB (y, por inferencia, el hexabromobifenilo) son sustancias químicas perturbadoras del sistema endocrino (ED), y se observan efectos sobre la capacidad reproductiva en ratas, visones y monos. Se observaron efectos en monos a los que se hizo ingerir 0,012 mg/kg de peso corporal/día durante 7 meses antes del parto y durante el embarazo, el nivel más bajo de efectos registrado para el hexabromobifenilo en estudios de toxicología. Hay indicios epidemiológicos de hipotiroidismo en trabajadores expuestos a los bifenilos polibromados, así como de un aumento de la incidencia del cáncer de mama en mujeres expuestas.

Puede concluirse que el hexabromobifenilo es un producto químico bioacumulativo con una gama de efectos potencialmente adversos para la salud, incluidos carcinogénica, toxicidad reproductiva, efectos perturbadores del sistema endocrino y de otras hormonas, aun con niveles muy bajos de exposición.

1.6.1.2. ECOTOXICIDAD

Son escasos los datos disponibles acerca de los efectos de los PBB sobre organismos distintos de los mamíferos. En *EHC 152 (1994)* se citan ensayos de toxicidad con decabromobifenilo de grado técnico (Adine 0102) y bacterias (*Pseudomonas putida*) y con la pulga de agua *Daphnia magna*. Los resultados fueron un EC10 de 53 mg/L para la *Pseudomonas putida* (multiplicación celular) y un EC50 > 66 mg/litro para la *Daphnia magna* (inmovilización, 24 horas). Dado que la solubilidad en agua del hexabromobifenilo se mide en µg/L, estos datos no parecen válidos. Sin embargo, el hecho de que para el NOEC se registre un valor de < 2 mg/L indica que las pulgas de agua se veían afectadas incluso por la concentración más baja de las ensayadas; y, por consiguiente, que el hexabromobifenilo resulta tóxico para estos organismos aun en concentraciones bajas.

MacPhee & Ruelle (1969) y *Applegate y col. (1957)* informan de los resultados de ensayos de corta duración con hexabromobifenilo y varias especies de peces con dosis comprendidas entre 5 y 10 mg/L, lo que está muy por encima de la solubilidad en agua (tomado de la base de datos *Ecotox (US EPA, 2006)*).

En un estudio de campo sobre aves acuáticas se establecieron correlaciones inequívocas de los efectos sobre el comportamiento y el éxito reproductivo con la presencia de PBB (*EHC 152 (IPCS, 1994)*).

Darnerud (2003) explica la validez de la lectura cruzada, argumentando que el esquema de la toxicidad de los PBB debe ser similar al de los PCB, dejando a un lado los efectos que produce la sustitución de cloro por bromo. En consecuencia, cabe esperar que los PBB sean los de mayor toxicidad (puesto que se unen al receptor Ah) y que dicha toxicidad disminuya al pasar de los congéneres mono-orto- a los congéneres di-orto-. Esto debe verse respaldado por las pruebas experimentales, dado que se descubrió que el 3,3',4,4',5,5'-hexabromobifenilo era el congénere PBB en varios sistemas.

En un ensayo practicado con un pez no tradicional en sus primeras fases de vida, *Hornung y col. (1996)* inyectaron contaminantes orgánicos halogenados en huevos de trucha arco iris. Para el 3,3',4,4',5,5'-hexabromobifenilo encontraron un LD₅₀ de 3.910 µg/kg. Este resultado no es comparable a los obtenidos en ensayos con peces tradicionales, donde la exposición se da a través del agua, pero es comparable a los resultados de otro ensayo con exposición



similar. *Hornung y col.* (1996) realizaron dichos experimentos para comparar la toxicidad de los PBB y los PCB y encontraron que tanto el 3,3',4,4'-tetrabromobifenilo como el 3,3',4,4',5,5'-hexabromobifenilo eran diez veces más potentes que los bifenilos policlorados con el mismo grado de sustitución.

Sobre esta base, parece que lo pertinente es suponer que la toxicidad ambiental del hexabromobifenilo es comparable a la del hexaclorobifenilo.

1.6.2. PENTABROMODIFENIL ÉTER

Las pruebas hasta la fecha sugieren que los principales congéneres de la formulación técnica del pentaBDE, BDE-47 y BDE-99, probablemente sean más tóxicos y bioacumulables que otros congéneres de PBDE. No se comprende bien la toxicología de los PBDE, pero algunos estudios sobre el pentaBDE han demostrado toxicidad reproductiva, toxicidad para el neurodesarrollo y efectos sobre las hormonas tiroideas. Los efectos neurotóxicos de los PBDE son similares a los observados en los PCB. Los niños expuestos a PBDE son proclives a tener problemas de desarrollo, leves pero mensurables. Se presume que los PBDE son disruptores endocrinos, pero los resultados de las investigaciones en esta área son insuficientes (*Siddiqi y otros 2003*).

1.6.2.1. TOXICIDAD

Toxicidad en mamíferos

En un artículo de revisión sobre los efectos tóxicos de los retardantes de llama bromados, *Darnerud (2003)* se basó en una gama de publicaciones primarias para llegar a la conclusión de que la exposición de PBDE da lugar a efectos adversos en modelos experimentales, *in vivo*, y que según el tipo de productos se observan distintos efectos, que se producen en niveles variables de dosis. Generalmente, los productos técnicos de pentaBDE causan efectos a las dosis más bajas. Los efectos críticos del pentaBDE son aquellos que afectan el desarrollo neuroconductual y, si bien en alguna medida menos sensible, las hormonas tiroideas en las crías (de 0,6 a 0,8 y de 6 a 10 mg/kg de peso corporal respectivamente) (*Darnerud 2003*).

Durante 1998 y 1999 se recogieron muestras de sangre y biopsias de grasa hipodérmica de cachorros destetados y ejemplares jóvenes de foca gris (*Halichoerus grypus*) (*Hall y otros, 2003*). Se estudiaron 54 cachorros destetados y 55 jóvenes de 1 año (de los cuales 13 eran cachorros post-destete recapturados). La mediana de las concentraciones de la BDE (14 congéneres) fue de 0,17 y 0,46 µg/kg de lípidos, en la grasa hipodérmica de los cachorros y los ejemplares jóvenes, respectivamente. El estudio indicó que los niveles de hormonas tiroideas en la sangre de las focas grises durante el primer año de vida estaba significativa y positivamente relacionados con las concentraciones de la BDE en la grasa hipodérmica, después de contemplar los efectos de variables que podrían causar confusión. Tal asociación no es, por sí misma, prueba suficiente de una relación causal, pero concuerda con la hipótesis de que estos compuestos pueden actuar como disruptores endocrinos en los cachorros de foca gris.

En su revisión, *Darnerud (2003)* llegó a la conclusión de que para los pentaBDE, los estudios parecían indicar que los efectos críticos son la neurotoxicidad en el desarrollo y, si bien generalmente se producen a dosis algo más altas, las alteraciones en la homeostasis de las hormonas tiroideas. Con respecto a la neurotoxicidad en ratones no se pudo definir un mecanismo claro, pero se analizaron los efectos de los pentaBDE tanto a través de la disrupción de las hormonas tiroideas y directamente sobre la transmisión de señales en el cerebro. Por ejemplo, los PBDE fueron capaces de inducir la muerte de células granulares del cerebelo en cultivos (*Reistad y otros, 2002, Reistad y Mariussen 2005*). Se pudo establecer el valor del LOAEL para el pentaBDE puro en 0,6–0,8 mg/kg de peso



corporal, tomando como base el efecto más sensible observado, los efectos neuroconductuales durante las primeras etapas del desarrollo (*Darnerud 2003*).

En una evaluación de riesgos realizada por el *Comité de Seguridad en los Alimentos en Noruega (VKM 2005)*, se informaron los siguientes efectos tóxicos de la exposición al BDE-99 o a la formulación técnica del pentaBDE: neurotoxicidad, efectos sobre el desarrollo neuroconductual, efectos en el sistema de hormonas tiroideas y alteraciones histopatológicas en tiroides e hígado.

La mezcla de PBDE conocida como DE-71 (71% de bromo en masa, y que contiene BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154) demora la pubertad y suprime el crecimiento de los tejidos andrógeno-dependientes en ratas Wistar macho tras una exposición peripuberal. Estos efectos sugieren que el DE-71 puede estar induciendo el metabolismo de las hormonas esteroides, o bien actuando como antagonista de los receptores de andrógenos (*Stoker y otros 2005*).

Talsness y otros (2005) evaluaron los efectos de concentraciones pertinentes de BDE-99 desde el punto de vista ambiental (dosis bajas) sobre el sistema reproductivo femenino en ratas. En los ovarios de las crías F1 se observaron cambios ultraestructurales compatibles con una alteración de la morfología mitocondrial. No se observaron cambios estadísticamente significativos en los recuentos de folículos ováricos. Se detectaron anomalías externas y esqueléticas en las crías (F2) de dos madres diferentes (F1) con exposición en el desarrollo temprano a 300 µg de BDE-99/kg de peso corporal. La exposición al BDE-99 dio lugar a cambios en el tracto reproductivo femenino en la generación F1 que se hicieron evidentes en la adultez.

La exposición *in utero* a una única dosis de BDE-99 provoca la interrupción del desarrollo neuroconductual, y causa efectos permanentes sobre el sistema reproductivo de las ratas macho, que se manifiestan en la adultez (*Kuriyama y otros 2005*). En este estudio se evaluaron también los efectos de la exposición al BDE-99 durante el desarrollo sobre los niveles de actividad motora basal juvenil y la salud reproductiva de los machos adultos. La exposición a dosis bajas de BDE-99 durante el desarrollo causó hiperactividad en las crías en ambos puntos cronológicos (días 36 y 31 después del nacimiento), y afectó la espermatogénesis en forma permanente en términos de reducción de los recuentos de espermátidas y espermatozoides. Las dosis utilizadas en este estudio, de 60 y 300 µg/kg de peso corporal, son relevantes con respecto a los niveles de exposición humana, ya que son aproximadamente 6 y 29 veces, respectivamente, superiores a los más altos niveles informados en tejido adiposo mamario humano. Este es el menor nivel de dosis de PBDE informado a la fecha con efecto tóxico *in vivo* en roedores, y respalda la premisa de que deben alentarse estudios de dosis bajas para la identificación de contaminantes ambientales persistentes. El estudio realizado por *Viberg y otros (2004)* muestra que la exposición neonatal al BDE-99 puede inducir efectos neurotóxicos en el desarrollo, como cambios en la conducta espontánea (hiperactividad), efectos que están relacionados con la respuesta a la dosis y que empeoran con la edad. Los cambios se observan en ratones C57/B1 de ambos sexos. Se observó la conducta espontánea (locomoción, crianza y actividad total) en ratones de dos, cinco y ocho meses de edad.

Toxicidad en humanos

Se han producido diversas evaluaciones de riesgo en los EE.UU. y en la UE. Las conclusiones de las evaluaciones de riesgo están calificadas por la falta de conocimientos suficientes sobre la toxicología del pentaBDE para permitir la evaluación del riesgo para los seres humanos (*COT 2004*, *VKM 2005* y *VCCEP, 2003*). La importancia toxicológica para los seres humanos de los efectos detectados en animales de laboratorio no está clara. Todavía se carece de conocimientos suficientes sobre los mecanismos, período de semivida y metabolismo del pentaBDE en animales experimentales y en humanos (*VKM 2005*).

La conclusión de la evaluación del riesgo realizada por el *Comité de Seguridad de los Alimentos de Noruega* fue que la exposición a través de los alimentos y la leche materna es considerablemente menor al NOEL observado en



mamíferos en laboratorio (VKM 2005). Se piensa que la exposición a largo plazo a dosis menores de pentaBDE puede causar efectos sobre la salud, ya que el pentaBDE se acumula en el organismo humano. Como se desconoce cuál es el período de semivida del pentaBDE en los seres humanos, no se pueden sacar aún conclusiones sobre los efectos de la exposición a largo plazo. Esto es válido incluso para la situación en los Estados Unidos, donde los niveles pueden ser de 10 a 20 veces mayores que los observados en Europa, pero se carece de datos de farmacocinética, toxicología, exposición y otros de índole también crítica.

Sin embargo, los grupos vulnerables podrían ser las mujeres embarazadas, embriones e infantes, debido a los efectos sobre el equilibrio de las hormonas tiroideas y sobre el desarrollo del sistema nervioso central del feto. Durante el embarazo, el mantenimiento del equilibrio de las hormonas tiroideas es un desafío fisiológico. Los embriones e infantes son particularmente vulnerables a las reducciones en los niveles de hormonas tiroideas (VKM 2005). Los infantes se ven expuestos al pentaBDE a través de la alimentación con leche materna, ya que el pentaBDE es lipofílico y se acumula en la leche (VKM 2005).

1.6.2.2. ECOTOXICIDAD

Estudios recientes muestran que la exposición al BDE-47 puede causar inhibición del crecimiento en colonias de algas del plancton (*Skeletonema costatum*) y una depresión del resultado reproductivo del zooplancton *Daphnia magna* (Källqvist y otros 2006).

Un trabajo reciente de Timme-Laragy y otros (2006) mostró efectos adversos sobre el desarrollo de peces en concentraciones bajas. Sin embargo, las variables afectadas en este informe (aprendizaje conductual) no son variables de evaluación de riesgos usualmente aceptadas. Otras variables que serían aceptables, como crecimiento o supervivencia, no fueron afectadas.

1.6.3. OCTABROMODIFENIL ÉTER

1.6.3.1. TOXICIDAD

En el Informe de Evaluación de Riesgos de la UE (Comisión Europea, 2003) se analizan los estudios toxicológicos realizados sobre el éter de octabromodifenilo existentes. En ese informe, el nivel mínimo sin efectos nocivos observados (NOAEL) procedente de los datos disponibles sobre toxicidad en mamíferos para el producto octaBDE se determinó en 2 mg/kg peso corporal/día en un estudio sobre desarrollo realizado con conejos. Utilizando estos datos, en el Informe de Evaluación de Riesgos de la UE se derivó una concentración sin efectos previstos (PNEC) de 6,7 mg/kg de alimentos. En la UE, el octaBDE ha sido clasificado como "Tóxico", debido a sus efectos en la salud humana, con frases que advierten sobre peligros tales como "puede dañar al feto" y "posible riesgo de disminución de la fecundidad"

La presencia de éteres de difenilos menos bromados en los productos con octaBDE también preocupa desde el punto de vista de la salud humana ya que su potencial para causar efectos adversos podría ser mayor. La OMS (1994) y, más recientemente, Birnbaum y Staskal (2004) han estudiado los datos toxicológicos sobre los éteres de difenilos polibromados en general.

Todos los estudios y evaluaciones antes mencionados aportan pruebas de que el octaBDE tiene efectos nocivos. La posible formación de dibenzoparadioxinas y dibenzofuranos bromados durante la combustión y otros procesos a elevadas temperaturas en los que intervienen artículos que contienen octaBDE es otra causa de preocupación (Comisión Europea, 2003).



1.6.3.2. ECOTOXICIDAD

Los datos disponibles sobre la ecotoxicidad del octaBDE indican poco o ningún efecto en los organismos acuáticos (un estudio realizado a corto plazo en peces y otro a más largo plazo de *Daphnia magna*), organismos en sedimentos (*Lumbriculus variegatus*) y organismos en suelos (tres especies de plantas y lombrices de tierra *Eisenia fetida*) (Comisión Europea, 2003). Sin embargo, en el Informe de Evaluación de Riesgos de la UE se indica el peligro de envenenamiento secundario en otras especies (por la ingestión de las lombrices de tierra) en el caso del éter de hexabromodifenilo componente del producto octaBDE (de su uso en aplicaciones de polímeros).

2. INVENTARIO REGIONAL DE LAS ACTIVIDADES QUE USAN Y/O GENERAN HEXABROMOBIFENILO, PENTABROMODIFENIL ÉTER Y OCTABROMODIFENIL ÉTER EN LA REGIÓN DE MURCIA CON INDICACIÓN DE LOS COMPARTIMENTOS AMBIENTALES AFECTADOS

A la vista de la información recopilada en el Apartado 1 de este documento se puede afirmar que en la Región de Murcia no se fabrica ni utiliza ninguno de los compuestos objeto de este estudio.

Aunque no exista ninguna actividad industrial que los use o genere, hay que tener en cuenta que estas sustancias sí se han utilizado en otras zonas y han quedado implementadas en artículos de consumo, como muebles, coches, colchones y aparatos eléctricos o electrónicos, principalmente, que han sido comercializados a lo largo del planeta y es posible que se encuentren ampliamente repartidos.

Por tanto, la **principal fuente de emisión en la actualidad, son los artículos de consumo que contienen estos compuestos y que todavía están en su vida útil**. Dicho esto, la realización del presente inventario pasa por estimar las cantidades de estas sustancias presentes en artículos terminados en la Región de Murcia.

2.1. INVENTARIO REGIONAL DEL HEXABROMOBIFENILO

2.1.1. CANTIDADES DE HEXABB PRESENTES EN LA REGIÓN DE MURCIA

Como ya se ha recogido en el Apartado 1.1.3.1 del presente documento, el uso industrial del HexaBB a nivel mundial se produjo durante el periodo 1970 -1974 principalmente en EEUU y Canadá. El destino más probable de esta sustancia es el uso como retardante de llama en materiales plásticos formando parte de artículos terminados (muebles y material de oficina principalmente). Suponiendo que algunos de estos artículos hayan sido comercializados en la Región de Murcia, parece poco probable que éstos se encuentren todavía en su vida útil, ya que hace 30 años que se fabricaron.

Por tanto, en base a los datos recogidos en el artículo *EHC152* de la *OMS*, se puede estimar que en la actualidad no existe HexaBB presente en la Región de Murcia en artículos acabados. Si en algún momento hubiesen estado presentes, debido a la escasez de información, es difícil estimar en qué cantidades. Aun así parece poco probable que esto ocurriera, y de ser así todo apunta a que fueron cantidades muy pequeñas.

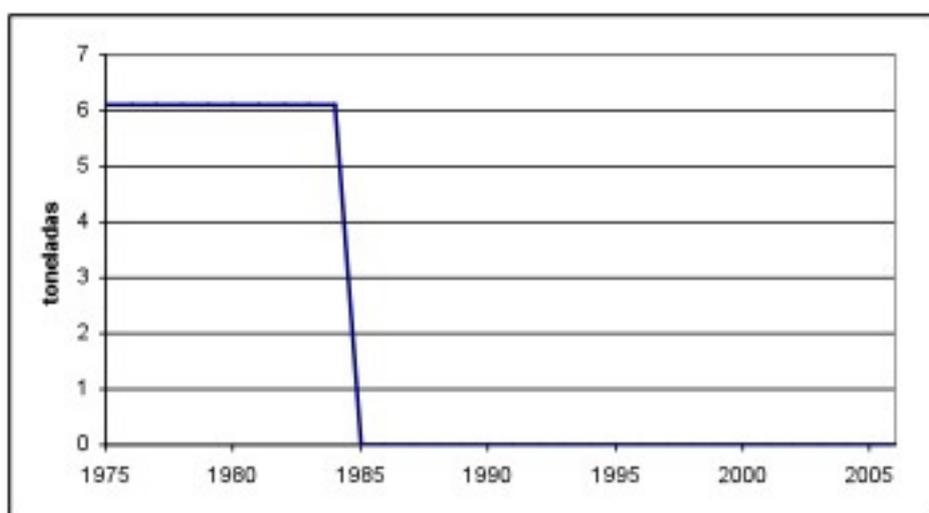
Si la producción total mundial de HexaBB ascendió a 5400 toneladas, admitiendo que estas cantidades quedaron implementadas en artículos terminados y que éstos se repartieron uniformemente por todo el llamado "primer mundo" (según *EHC 152* parece que se consumieron prácticamente en EEUU y Canadá), alrededor de un tercio de esta cantidad podría estar presente en Europa. Admitiendo que España, durante esa época (años 1970-1975), tenía el mismo nivel de vida que el resto de países occidentales, se puede estimar, en función de la relación existente entre la población europea y la de la Región de Murcia (Tabla 61), que el consumo de HexaBB en artículos acabados correspondiente a la Región de Murcia es un 0.34% del consumo total estimado en Europa.

Tabla 61. Población en miles de habitantes en el año 2004

Europa de los 15	382.307,1
Región de Murcia	1.294,694
% de Murcia con respecto a Europa	0.34%

Por tanto, la cantidad de HexaBB estimada en la Región de Murcia, presente en artículos acabados fabricados en EEUU y Canadá durante los años 1970-1974 asciende a 6.12 toneladas. Pero hay que tener en cuenta que los artículos en los que está presente prestan servicio durante más tiempo. Se estima que la vida útil de estos artículos (muebles y aparatos electrónicos principalmente) es aproximadamente de 10 años. Una vez acabado su servicio se dispone el artículo como residuo, y se estima que hasta que es tratado como tal (vertedero o incineración) puede pasar un año a lo sumo. Admitiendo los valores de la vida útil y residuo expuestos anteriormente, la cantidad de HexaBB presente en los artículos de consumo en la Región de Murcia sería la siguiente:

Figura 54. Cantidad de HexaBB presente en artículos terminados en la Región de Murcia.



Aproximadamente en 1985, los artículos con HexaBB habrían cubierto su ciclo de vida útil, y las 6.12 toneladas de HexaBB presentes en la Región de Murcia habrían sido dispuestas en el medio ambiente como residuos.

2.1.2. COMPARTIMENTOS MEDIOAMBIENTALES AFECTADOS

El Hexabromobifenilo presente en los artículos de consumo, a lo largo de la vida útil del artículo, puede abandonar la matriz del material y pasar al medio ambiente.

Se deben diferenciar dos situaciones con respecto a las emisiones de HexaBB por parte de los artículos:

- Durante la vida útil.
- Durante su disposición como residuo.

2.1.2.1. EMISIONES REALIZADAS DURANTE LA VIDA ÚTIL DE LOS ARTÍCULOS

El destino de las emisiones de HexaBB que tienen lugar durante la vida útil del artículo, son principalmente el aire, y se producen por vaporización. Se estima que es muy poco probable que se produzcan emisiones directas a otros compartimentos ya que los artículos, durante la vida útil, no están directamente en contacto con medios como el agua o el suelo (aparatos eléctricos y electrónicos), o en ocasiones suelen tener una protección (tapizados de sillas y sillones) que dificulta más este proceso.

La cantidad emitida de HexaBB puede calcularse mediante la siguiente ecuación (EU 2000):

$$\text{Porcentaje perdido debido a la volatilización} = 1.1 \cdot 10^6 \cdot P \cdot N (\%) \quad (1)$$

En donde P es la presión de vapor del retardante de llama expresada en mmHg a 20 °C; y N es el número de años de la vida útil del producto.

Para el HexaBB la presión de vapor son $5.2 \cdot 10^{-8}$ mmHg (ver Tabla 2). Usando este valor la pérdida durante la vida útil del artículo, asumiendo 10 años de vida útil será 0.57% en los 10 años, es decir, 0.057% cada año durante los 10 años de la vida útil.

El Hexabromobifenilo emitido al aire no suele permanecer aquí, sino que se reparte entre los distintos compartimentos ambientales. Este reparto se realiza no sólo en función de las propiedades físico-químicas de las sustancias, sino de otros factores, como pueden ser topográficos y climáticos. Por tanto, se puede concluir que todos los compartimentos ambientales pueden verse afectados por las emisiones de HexaBB desde los artículos acabados, ya sea directa (aire) o indirectamente (reparto desde el aire al suelo, agua y sedimentos). En el Apartado 2.1.1.2.3 se han estimado las concentraciones de HexaBB en cada uno de estos compartimentos ambientales con la ayuda de un programa informático.

2.1.2.2. EMISIONES REALIZADAS DURANTE LA DISPOSICIÓN DEL ARTÍCULO COMO RESIDUO

Esta etapa engloba al periodo de tiempo que pasa desde que un artículo deja de ser útil y se dispone como residuo (como residuo urbano), hasta que se le da un tratamiento (enterramiento en vertedero o incineración). Durante esta etapa el artículo sí está en contacto con otros compartimentos ambientales además del aire, ya que éste se dispone como residuo en la calle y luego se almacena al aire libre hasta que se trata.

Se estima que durante todo este periodo la cantidad emitida es un 2% de la que quedaba en el artículo justo antes de ser dispuesto como residuo, y se reparte en el medio ambiente de la siguiente forma (EU 2000):

- 75% al suelo industrial
- 0.1% al aire
- 24.9% al agua superficial (sedimentos)

Una vez tratado como residuo se estima que la emisión de HexaBB es nula. Si el residuo se incinera el compuesto perderá su identidad como sustancia y podrá ser precursor de dioxinas y furanos, pero ya no de HexaBB. En el caso de que el residuo sea enterrado en vertedero se estima que es difícil que se produzca vaporización y la sustancia alcance el aire. Tampoco se cree posible la presencia de HexaBB en los lixiviados, ya que se trata de compuestos muy poco solubles en agua.

2.1.2.3. NIVELES DE CONCENTRACIÓN CALCULADOS EN LOS DISTINTOS COMPARTIMENTOS AMBIENTALES

Con las cantidades de Hexabromobifenilo presentes en artículos de consumo en la Región de Murcia recogidas en la Figura 54, y los factores de emisión señalados en los Apartados 2.1.2.1 y 2.1.2.2 se han estimado las concentraciones en cada uno de los compartimentos ambientales.

Para la predicción de las concentraciones se ha hecho uso del programa informático *EUSES versión 2.0.3*. Esta es la herramienta que la *Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (ECB)* utiliza para realizar las valoraciones de riesgo de las sustancias existentes. Al programa se le deben introducir unos *inputs* que pueden agruparse en los siguientes bloques:

- Propiedades físico-químicas de la sustancia.
- Velocidades de degradación en los distintos compartimentos.
- Consumo europeo de la sustancia y porcentaje atribuible a la región.
- Características de la región (extensión, longitud de la costa, temperatura media y precipitaciones).
- Factores de emisión

Todos los datos necesarios ya han sido expuestos con anterioridad, y los que no (características de la Región de Murcia), se han consultado a través del portal del *Instituto Nacional de Estadística* (www.ine.es). Los valores de velocidad de degradación de HexaBB en suelo, agua y sedimentos, no se conocen con exactitud. En base a las propiedades físico-químicas ($\log k_{ow}$) y a la información referente a la degradación de este compuesto, recogida en el Apartado 1.4.1.1 se han asumido los siguientes periodos de degradación media para ejecutar el programa:

Tabla 62. Periodos de degradación media más favorables asignados HexaBB.

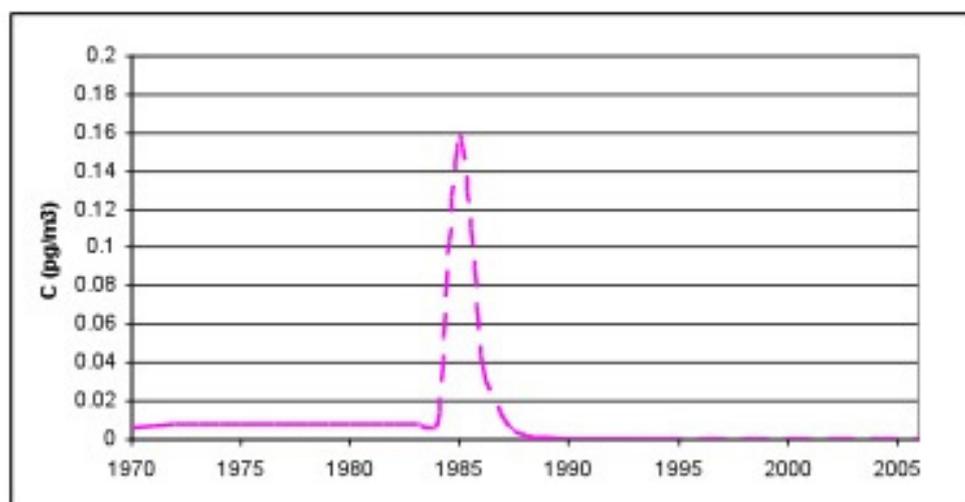
DT50 aire	182 días
DT50 suelo	> 10 años
DT50 agua	> 10 años
DT50 sedimentos	> 10 años

A continuación se recogen los resultados de concentración obtenidos para el HexaBB en los distintos compartimentos ambientales. La concentración calculada recibe el nombre de *concentración regional*, y es la concentración media que cabría esperar a lo largo de toda la región.

Concentración regional de Hexabromobifenilo estimada en el aire

Admitiendo las cantidades de HexaBB y los factores de emisión recogidos en los Apartados 2.1.2.1 y 2.1.2.2 y los periodos de semidegradación recogidos en la tabla anterior, las concentraciones en aire (fase gas + material particulado) esperadas desde que el hexabromobifenilo comenzó a utilizarse son:

Figura 55. Concentración calculada de HexaBB en aire en la Región de Murcia.



Desde el principio de los años 70 hasta mitad de los años 80, la concentración en aire se habría mantenido en un valor estable cercano a los 0.006 pg/m^3 debido a que las 6.2 t de HexaBB se encontraban en artículos terminados, emitiendo a razón de un 0.057% anual. La concentración en aire sube bruscamente a mitad de los años 80, debido al hecho de que los artículos que contenían HexaBB se habrían dispuesto como residuos y en este caso las emisiones son mayores.

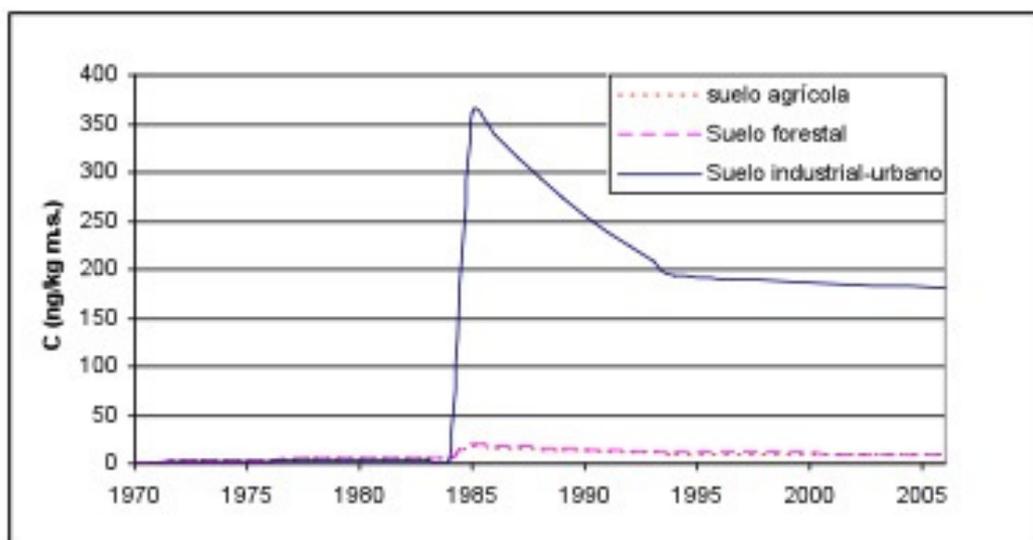
La concentración en aire actual en la Región de Murcia, debida a la presencia de artículos acabados con HexaBB fabricados en la década de los 70, es prácticamente nula.

Los valores estimados no pueden compararse con los medidos experimentalmente, ya que los únicos niveles de HexaBB en aire de los que se dispone (Aparatado 1.3.1.1, Tabla 37) pertenecen a las inmediaciones de las plantas de producción de los EEUU, por lo que no serían representativas de las condiciones de emisión de la Región de Murcia. Las concentraciones experimentales son del orden de ng/m^3 , y las estimadas con el programa informático tres órdenes de magnitud inferior (pg/m^3).

Concentración regional de HexaBB en suelo

Las concentraciones calculadas en el suelo, haciendo distinción entre suelo agrícola, urbano-industrial o forestal, son las siguientes:

Figura 56. Concentraciones de HexaBB calculadas en los distintos tipos de suelo en la Región de Murcia.



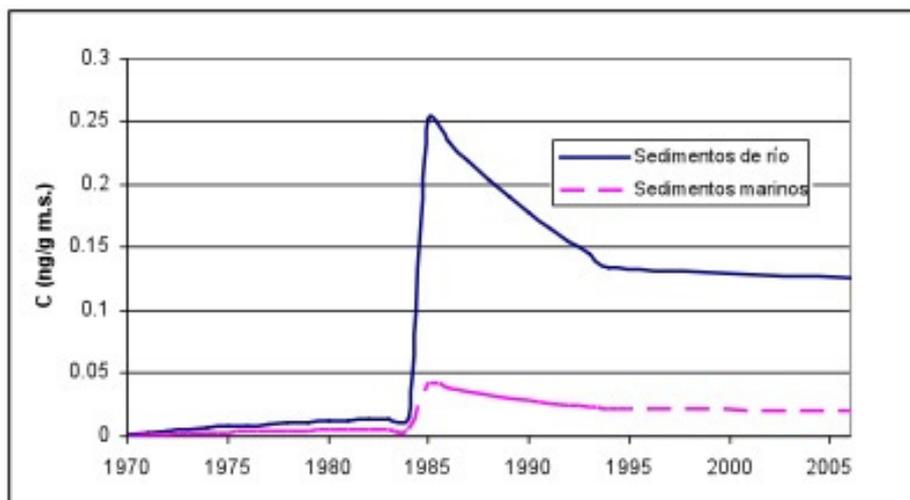
Lógicamente, se espera que las mayores concentraciones se encuentren en el suelo industrial-urbano, debido a la mayor presencia de artículos terminados en estas zonas. Según el modelo, y admitiendo un tiempo de semidegradación medio en suelos de 10 años, la concentración regional en este tipo de suelos en la Región de Murcia en la actualidad es 181 ng/kg de m.s. En el caso de suelo forestal y agrícola, la concentración esperada es, para ambos casos, 9 ng/kg de m.s.

Los únicos valores de concentración en suelos son los de las inmediaciones de sitios de producción de HexaBB (Tabla 37), y son del orden de mg/kg de materia seca, que quedan bastante alejados de los calculados con el modelo del orden de ng/kg m.s..

Concentración regional de HexaBB en sedimentos.

En el caso de sedimentos, las concentraciones calculadas por el programa en el caso de sedimentos de río y sedimentos marinos en la Región de Murcia son:

Figura 57. Concentraciones de HexaBB calculadas en sedimentos en la Región de Murcia.



Como puede observarse la concentración de HexaBB, según el modelo, en los sedimentos de río es superior que la esperada en sedimentos marinos. Al igual que ocurre con las concentraciones predichas en suelos, en el caso de sedimentos sólo existen datos disponibles para zonas de producción de HexaBB, y éstos son del orden de mg/kg de materia seca, por tanto no se pueden comparar con los estimados en la Figura 57. Las concentraciones de HexaBB en sedimentos estimadas en la actualidad en la Región de Murcia son 0.12 ng/kg de materia seca para sedimentos de ríos, y 0.02 ng/kg de materia seca para sedimentos marinos.

Aunque en ninguno de los compartimentos ambientales se ha podido realizar una comparación entre los valores calculados y medidos, todo apunta a que las concentraciones calculadas son muy pequeñas, y por tanto la exposición de los humanos al HexaBB también lo será.

2.2. INVENTARIO REGIONAL DEL PENTABROMODIFENIL ÉTER

A la vista de la información recopilada en el Apartado 1 de este documento se puede afirmar que en la Región de Murcia no se fabrica ni utiliza el Pentabromodifenil éter.

El sector industrial que históricamente ha utilizado este compuesto de una forma más extensiva es el de la espuma de poliuretano flexible. Como ya se indicó en el Apartado 1.3.4, en la Región de Murcia existen dos empresas representativas de este sector:

- YECFLEX S.A. Crta. De Valencia s/nº, CP 30510 YECLA (Murcia), Teléfono: 968 79 52 12
- INTERPLASP S.A. Crta. De Villena, s/nº, CP 30510 YECLA (Murcia), Teléfono: 968 75 11 80

Se ha contactado con ambas empresas y las dos aseguran no haber utilizado nunca este retardante de llama en la producción de espuma de poliuretano. El principal mercado de destino de la espuma producida en estas dos empre-

sas de Yecla es la fabricación de muebles, más concretamente en el tapizado de sillas y sillones. La normativa española referente a la inflamabilidad de los materiales utilizados en la fabricación de muebles de uso doméstico no es tan exigente como la existente en Inglaterra y los Estados Unidos, y por eso no es necesario utilizar retardantes de llama bromados, que son los más efectivos. La normativa española fija niveles de inflamabilidad más altos a los materiales utilizados en la fabricación de muebles de uso público como los que se pueden encontrar en cafeterías, bares, restaurantes y discotecas. Las empresas de Yecla afirman no haber fabricado espuma de poliuretano con este destino, indicando que si les llegaba un pedido de este tipo lo enviaban a la competencia, refiriéndose a otras empresas que producen fuera de Murcia como Pagola Poliuretanos (Zaragoza), Torres Espic (Valencia) e Icoa Levante (Valencia).

Aunque no exista ninguna actividad industrial que use o genere esta sustancia en la Región de Murcia, hay que tener en cuenta que el pentabromodifenil éter sí se ha utilizado en otras partes del mundo y ha quedado implementado en artículos de consumo, como muebles, coches y colchones, que han sido comercializados a lo largo del planeta y es posible que se encuentren ampliamente repartidos.

Por tanto, la **principal fuente de emisión en la actualidad, son los artículos de consumo que contienen Pentabromodifenil éter y que todavía están en su vida útil**. Dicho esto, la realización del presente inventario pasa por estimar las cantidades de PentaBDE presentes en artículos terminados en la Región de Murcia.

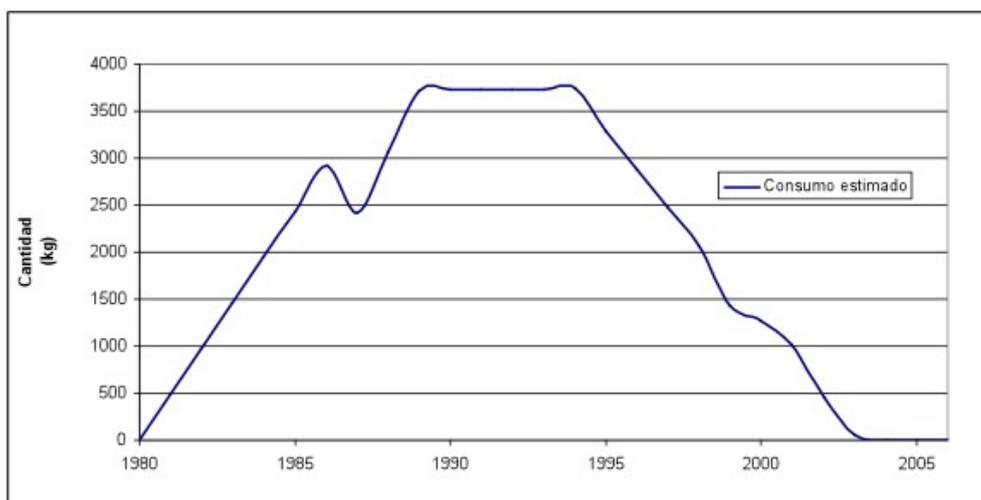
2.2.1. CANTIDADES DE PENTABDE PRESENTES EN LA REGIÓN DE LA MURCIA

Para estimar la cantidad de artículos presentes en la Región de Murcia se va a hacer uso del perfil de consumo en la Unión Europea obtenido en la Figura 12. Como ya se ha señalado repetidas veces a lo largo del texto, las cantidades recogidas en esta figura han quedado confinadas en artículos de consumo que se encontrarán repartidos a nivel continental, según el nivel de vida y la densidad de población de cada zona.

Admitiendo que durante el periodo más extensivo de utilización del PentaBDE, el nivel de vida de los países pertenecientes a la UE era similar (la Europa de los 15), se puede estimar, en función de la relación existente entre la población europea y la de la Región de Murcia (Tabla 61), que el consumo de PentaBDE en artículos acabados correspondiente a la Región de Murcia es un 0.34% del consumo total estimado en Europa.

Admitiendo un reparto proporcional de los artículos que contienen PentaBDE, el perfil de consumo en artículos acabados en la Región de Murcia sería el representado en la siguiente figura:

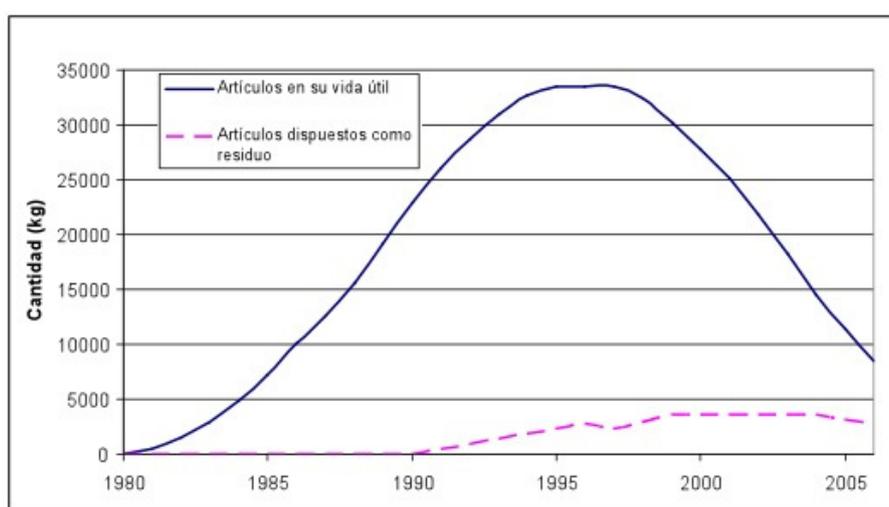
Figura 58. Perfil de consumo de PentaBDE en artículos acabados estimado para la Región de Murcia.



En la Figura 58 quedan representadas las cantidades que se han consumido cada año, pero hay que tener en cuenta que los artículos en los que están presentes prestan servicio durante más tiempo. Se estima que la vida útil de estos artículos (muebles y automóviles principalmente) es aproximadamente de 10 años. Una vez acabado su servicio se dispone el artículo como residuo, y se estima que hasta que es tratado como tal (vertedero o incineración) puede pasar un año a lo sumo.

Admitiendo los valores de la vida útil y residuo expuestos anteriormente, la cantidad de PentaBDE presente en artículos terminados en la Región de Murcia podría ser la siguiente:

Figura 59. Cantidad de PentaBDE presente en artículos de consumo y en artículos dispuestos como residuo en la Región de Murcia.



Atendiendo a los valores reflejados en la Figura 59, **se estima que en la actualidad existen 11318 kg de PentaBDE en la Región de Murcia**, de los cuales 8541 kg están presentes en artículos de consumo que todavía están en su vida útil y los 2777 kg restantes se encuentran en artículos que una vez cubierto su ciclo útil han sido dispuestos como residuo para su posterior tratamiento.

2.2.2. COMPARTIMENTOS MEDIOAMBIENTALES AFECTADOS

El pentabromodifenil éter presente en los artículos de consumo, a lo largo de la vida útil del artículo, puede abandonar la matriz del material y pasar al medio ambiente.

Se deben diferenciar dos situaciones con respecto a las emisiones de PentaBDE por parte de los artículos:

- Durante la vida útil.
- Durante su disposición como residuo.

2.2.2.1. EMISIONES REALIZADAS DURANTE LA VIDA ÚTIL DE LOS ARTÍCULOS

Al igual que ocurría con el HexaBB las emisiones de PentaBDE que tienen lugar durante la vida útil del artículo, son principalmente el aire, y se producen por vaporización. Se estima que es muy poco probable que se produzcan emisiones directas a otros compartimentos ya que los artículos durante la vida útil no están directa-



mente en contacto con estos compartimentos, y a parte suelen tener una protección (tapizados de sillas y sillones) que dificulta más este proceso.

La cantidad emitida de PentaBDE por un artículo en la totalidad de su vida útil se estima en el 3.9% de la cantidad inicial, lo que supone un 0.39% cada año durante 10 años.

El PentaBDE emitido al aire no suele permanecer aquí, sino que se reparte entre los distintos compartimentos ambientales. Este reparto se realiza no sólo en función de las propiedades físico-químicas de las sustancias, sino de otros factores, como pueden ser topográficos y climáticos. Por tanto se puede concluir que todos los compartimentos ambientales pueden verse afectados por la emisiones de PentaBDE desde artículos acabados, ya sea directa (aire) o indirectamente (suelo, agua y sedimentos).

En el Apartado 2.2.2.3 se han estimado las concentraciones de PentaBDE en cada uno de los compartimentos ambientales.

2.2.2.2 EMISIONES REALIZADAS DURANTE LA DISPOSICIÓN DEL ARTÍCULO COMO RESIDUO

Esta etapa engloba al periodo de tiempo que pasa desde que un artículo deja de ser útil y se dispone como residuo (como residuo urbano), hasta que se le da un tratamiento (enterramiento en vertedero o incineración). Durante esta etapa el artículo sí está en contacto con otros compartimentos ambientales además del aire, ya que éste se dispone como residuo en la calle y luego se almacena al aire libre hasta que se trata.

Se estima que durante todo este periodo la cantidad emitida es un 2% de la que quedaba en el artículo justo antes de ser dispuesto como residuo, y se reparte en el medio ambiente de la siguiente forma (EU 2000):

- 75% al suelo industrial
- 0.1% al aire
- 24.9% al agua superficial (sedimentos)

(Los factores de emisión son los mismos que en el caso del HexaBB y lo serán también para el Octa y el DecaBDE. Esto se debe a que a todos los trata por igual por ser aditivos de plásticos)

Una vez tratado como residuo se estima que la emisión de PentaBDE es nula. Si el residuo se incinera el Pentabromodifenil éter perderá su identidad como sustancia y podrá ser precursor de dioxinas y furanos. En el caso de que el residuo sea enterrado se estima que es difícil que se produzca vaporización y la sustancia alcance el aire. Tampoco se cree posible la presencia de PentaBDE en los lixiviados, ya que se trata de compuestos muy poco solubles en agua.

2.2.2.3 NIVELES DE CONCENTRACIÓN CALCULADOS EN LOS DISTINTOS COMPARTIMENTOS AMBIENTALES

Con las cantidades de Pentabromodifenil éter presentes en artículos de consumo en la Región de Murcia recogidas en la Figura 59, y los factores de emisión señalados en los Apartados 2.2.2.1 y 2.2.2.2, se han estimado, con ayuda del programa informático EUSES 2.0.3, las concentraciones en cada uno de los compartimentos ambientales.

Los valores de velocidad de degradación de PentaBDE en suelo, agua y sedimentos, no se conocen exactamente. Como ya se explicó en el Apartado 1.4.1 la situación más favorable en relación a la degradación es la recogida en la siguiente tabla.

Tabla 63. Periodos de degradación media más favorables asignados al PentaBDE.

DT50 aire	12.6 días
DT50 suelo	150 días
DT50 agua	150 días
DT50 sedimentos	4 años

Sin embargo, como ya se explicó, algunos autores indican un tiempo de degradación superior al recogido en la Tabla 63, próximo a los 10 años en agua, suelo y sedimentos.

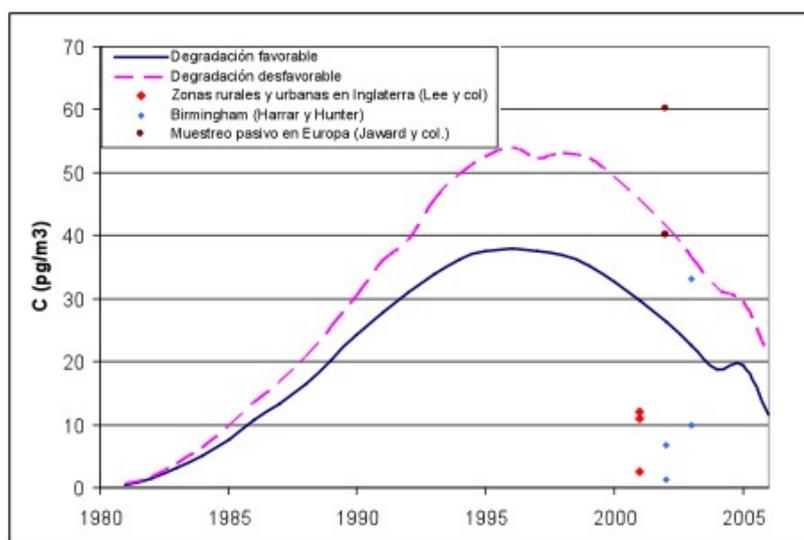
El programa informático se ha ejecutado teniendo en cuenta ambas situaciones de degradación, es decir, se han obtenido las concentraciones estimadas admitiendo los tiempos de degradación más favorables (Tabla 63), así como los 10 años en agua, suelo y sedimentos.

A continuación se recogen los perfiles de concentración obtenidos para cada uno de los compartimentos medioambientales. Los valores calculados se han comparado con algunos de los niveles medidos en estudios experimentales recopilados en la Sección 1.4 del presente documento.

Concentración regional de PentaBDE estimada en el aire de la Región de Murcia.

El perfil de concentración en el aire estimado para la Región de Murcia es el siguiente:

Figura 60. Perfil de concentración en aire estimado para la Región de Murcia.



Aunque el periodo de degradación en aire utilizado en la obtención de las concentraciones en las dos situaciones (favorable y desfavorable) es el mismo, se puede observar que las concentraciones en aire en la situación desfavorable son mayores. Esto es debido al intercambio de PentaBDE entre el suelo y el aire que es mayor cuanto mayor es la concentración en el primero.

Como puede observarse los valores obtenidos en los estudios señalados están en concordancia con algunos valores de concentración medidos en aire.

Los niveles señalados en la figura pertenecientes al estudio de *Jaward y col. (2005)* son los correspondientes a las

muestras tomadas en España (Sevilla, Madrid, Tarragona y Barcelona; ver Figura 45) como parte de una campaña europea de muestreo pasivo de contaminantes orgánicos. Como puede observarse los niveles de concentración están próximos a los valores calculados con el programa informático. En la Figura 45 también se recogen otros niveles de concentración medidos en las mismas ciudades españolas (Farrar y col. (2005)), siendo en este caso los niveles mucho más altos que los obtenidos por Jaward y col en la campaña anterior, y que los estimados en este apartado. Como ya se comentó en el Apartado 1.4.2.1, aunque ambas muestras se tomaron en la misma época del año (Junio de 2002) las correspondientes del estudio de Farrar y col.(2005) son representativas de una semana, y las de Jaward y col (2005). lo son de un mes. Por tanto, como valor medio de concentración regional, parece más lógico aceptar los niveles obtenidos en el primero de los estudios, y que se acercan mucho más a los estimados.

Como puede apreciarse las concentraciones calculadas también son consecuentes con alguna de las medidas realizadas en la ciudad de Birmingham por Harrard y Hunter (2004).

Sin embargo los niveles observados en el estudio de Lee y col. (2004) en zonas rurales y semirurales de Inglaterra son algo menores que las estimadas, pero hay que tener en cuenta que la concentración regional quiere representar el nivel de contaminación, que como media, existe en la región estudiada, así debe encontrarse entre las concentración más altas (hasta 410 pg/m³ en la ciudad de Sevilla en Farrar y col. (2005)) representativas de las zonas altamente urbanizadas y de las zonas rurales con valores más bajos.

En definitiva y por comparación de los valores estimados y los medidos, la estimación de la concentración regional en aire podría ser aceptable.

Concentración regional de PentaBDE estimada en suelo de la Región de Murcia.

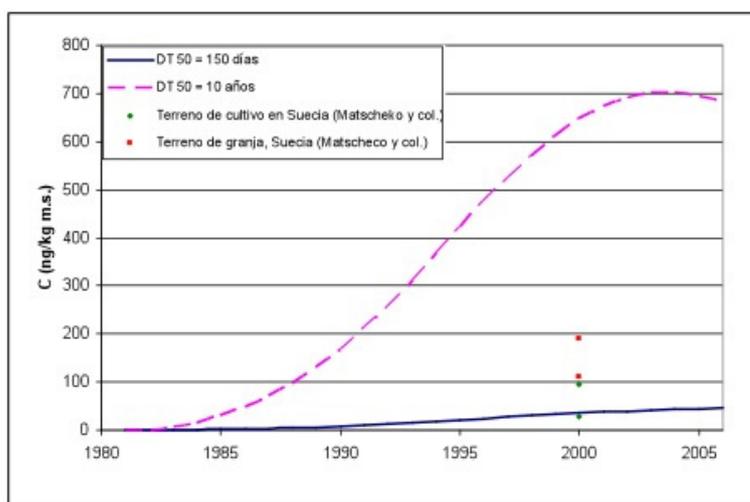
El modelo distingue tres tipos de suelos a la hora de calcular la concentración: agrícola, industrial-urbano y forestal.

- Suelo agrícola.

Admitiendo las condiciones de consumo, emisión y degradación señaladas en los Apartados anteriores, se obtiene el siguiente perfil de concentraciones en suelo agrícola en la Región de Murcia:

Figura 61. Concentración estimada en suelo agrícola para la Región de Murcia.

Como puede observarse, las diferencias en los niveles de concentración teniendo en cuenta ambos tiempos de semidegradación son bastante notables. Al no conocer con exactitud el periodo medio en este tipo de suelos, lo más lógico sería pensar que los niveles de campo que se esperaría encontrar estuviesen entre las dos estimaciones. Esto ocurre con los niveles medidos por Matscheko y col. (2002) en suelos agrícolas de granjas y cultivos. Los niveles representados en el estudio pertenecen a los suelos de referencia, es decir a suelos que supuestamente no habían estado expuestos a PentaBDE ya sea por la aplicación de lodos de depuradora o por vertido. Así, y con la certeza de



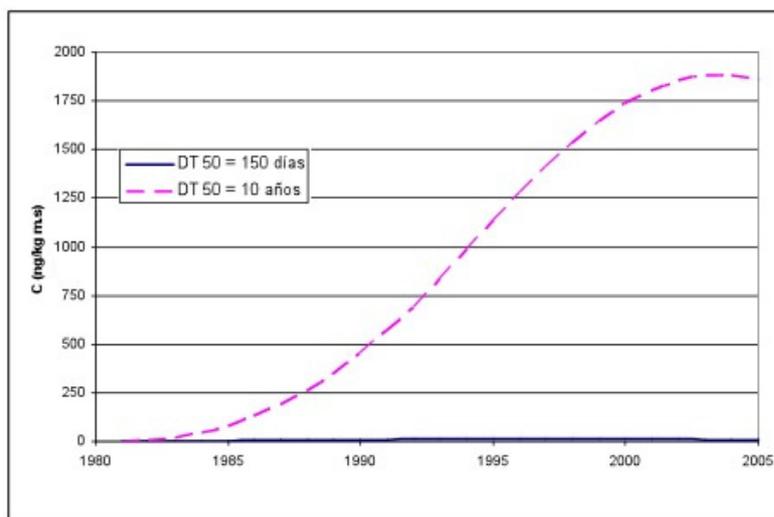
que en los lodos españoles se han detectado trazas de los congéneres de la mezcla comercial de PentaBDE (*Fabrella y col. (2004)*), cabría esperar que los niveles de concentración en suelos tratados con lodos españoles fueran mayores que los recogidos en el estudio anterior, acercándose a los niveles de concentración estimados admitiendo un tiempo de semidegradación de 10 años.

- Suelo forestal.

Las concentraciones estimadas para suelo forestal son:

Figura 62. Concentración de PentaBDE estimada en suelo forestal en la Región de Murcia en la situación más favorable en cuanto a la degradación

Las concentraciones en ambas estimaciones son muy dispares, dejando un margen muy amplio. Esta situación puede ser aceptable si se observan los niveles de concentración medidos por *Hassanin y col. (2004)* en una sección transversal latitudinal a través de Reino Unido y Noruega en zonas de bosque y de pastoreo (suelo forestal). Las concentraciones del total de PBDEs oscilaron entre 65 y 12000 ng/kg de peso seco, en las cuales los congéneres BDE#47, 99, 100, 153 y 154 (representativos de la mezcla comercial de PentaBDE) fueron los predominantes.



- Suelo industrial – urbano:

Las concentraciones estimadas en este tipo de suelo son:

Figura 63. Concentración de PentaBDE estimada en suelo industrial-urbano en la Región de Murcia.

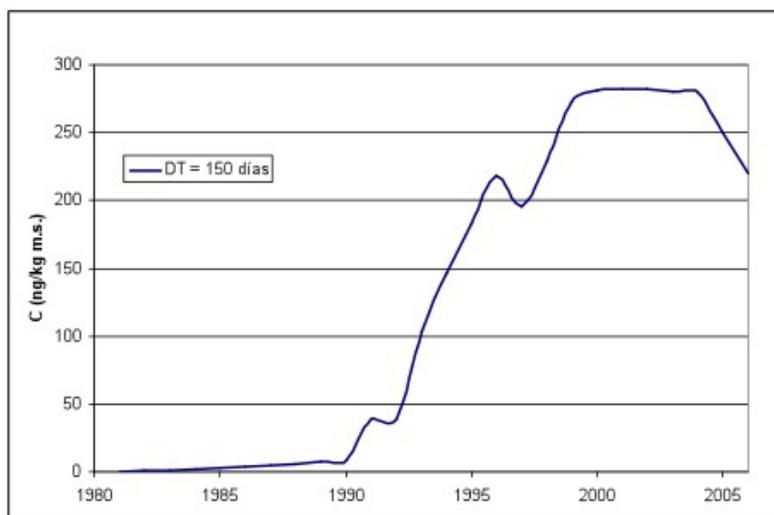
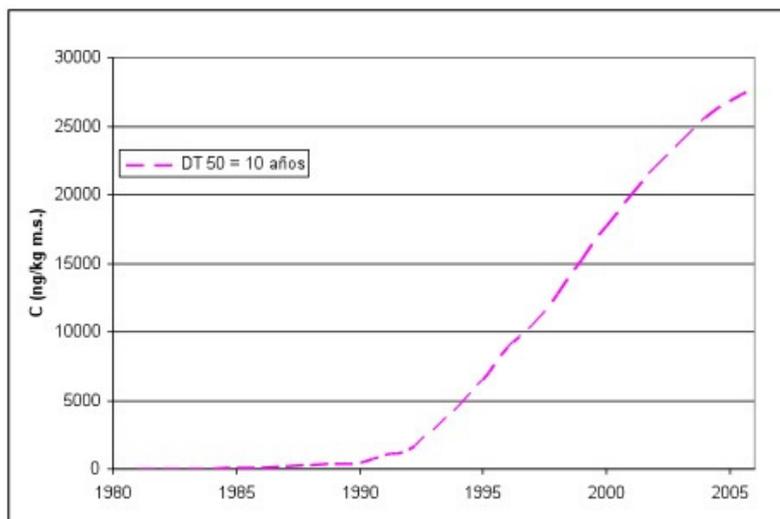


Figura 64. Concentración de PentaBDE estimada en suelo-industrial en la Región de Murcia en la situación de degradación más desfavorable.

Los niveles estimados son los más altos de los tres tipos estudiados, debido a la emisión en la etapa de disposición del artículo como residuo. Los resultados obtenidos con ambas estimaciones muestran también las mayores diferencias.

Los valores calculados no se pueden comparar con ningún valor medido, debido al hecho de que no se ha encontrado ninguna referencia sobre el nivel de concentración en este tipo de suelos.



Concentración regional de PentaBDE estimada en los sedimentos de la Región de Murcia

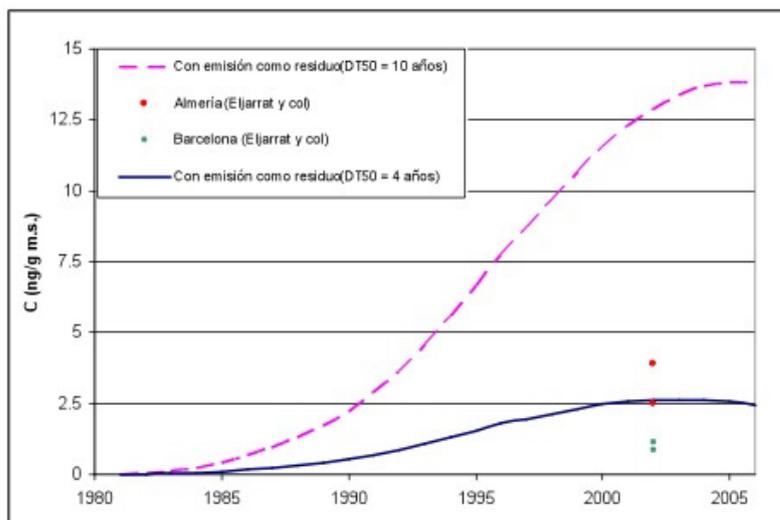
En el caso de los sedimentos, el programa también realiza una distinción entre sedimentos marinos y sedimentos de aguas del interior (río, lago o lagunas).

- Sedimentos marinos.

La concentración en sedimentos marinos estimada para la Región de Murcia se muestra en la siguiente Figura:

Figura 65. Concentración estimada de PentaBDE para los sedimentos marino en la Región de Murcia.

Las concentraciones obtenidas aplicando los dos tipos de degradación son similares, dejando una franja estrecha entre ellas. Se han comparado con los niveles medidos en sedimentos de costa españoles en el estudio de *Eljarrat y col. (2005)*. Los valores más altos se encontraron en muestras del puerto de Almería, y las más bajas en el puerto de Tarragona, siendo las correspondientes en la desembocadura del río Llobregat en Barcelona de valor intermedio. Aunque hay variación en los valores encontrados, cabe citar el hecho de que en todas las muestras se detectó alguno de los congéneres que forman parte de la mezcla PentaBDE.

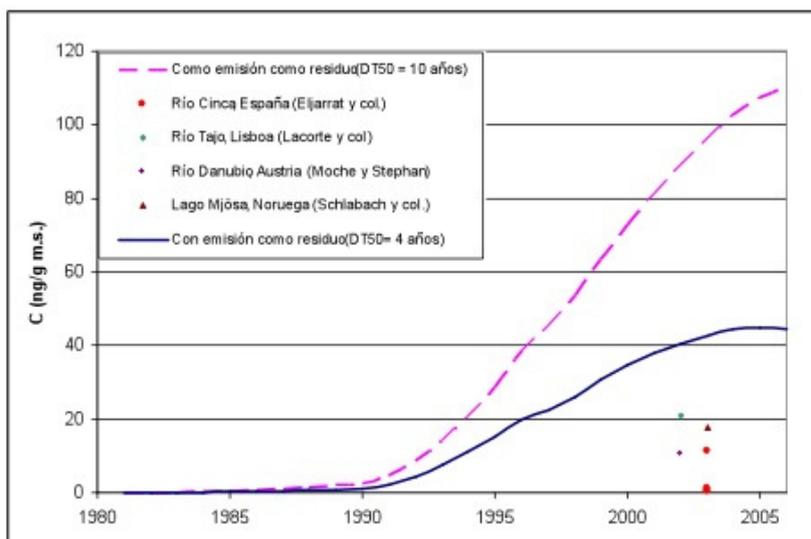


- Sedimentos de aguas de interior.

Figura 66. Concentración de PentaBDE estimada en sedimentos de lagunas y ríos en la Región de Murcia.

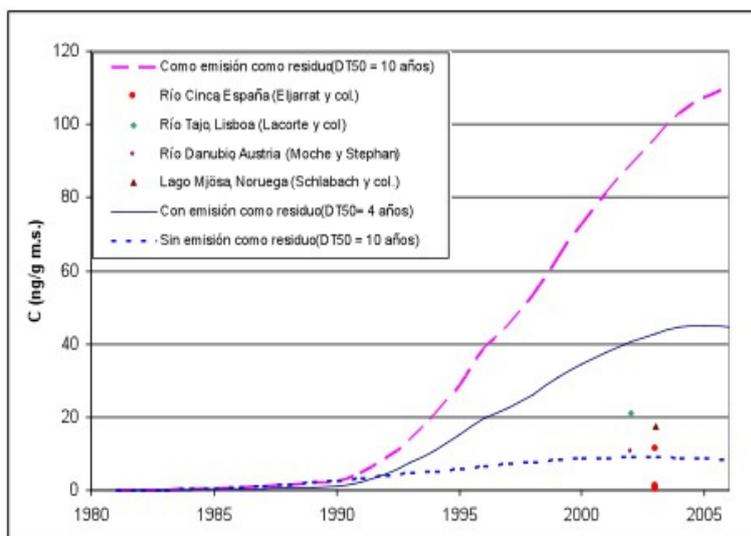
No existe mucha diferencia entre los valores obtenidos con ambos periodos de semidegradación, al igual que ocurría con las concentraciones en sedimentos marinos.

En la figura se han recogido algunos niveles de concentración encontrados en ríos y lagos europeos, y todos están por debajo de las concentraciones estimadas, aunque todavía se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. Esto podría indicar que quizás el periodo de degradación mínimo, fijado en 4 años, esté sobreestimado, lo cual debería haber afectado también a los niveles en sedimentos marinos y según lo expuesto en la página anterior, no parece que esto sea así. Otra razón para explicar esta diferencia entre los valores calculados y los medidos puede radicar en que la emisión de un 0.498% al agua superficial durante la disposición como residuo del artículo que contiene PentaBDE puede ser excesiva, teniendo en cuenta que la exposición al agua no es tan alta y la solubilidad de la sustancia es muy baja. La reducción de este factor de emisión acercaría considerablemente la concentración calculada a los niveles medidos.



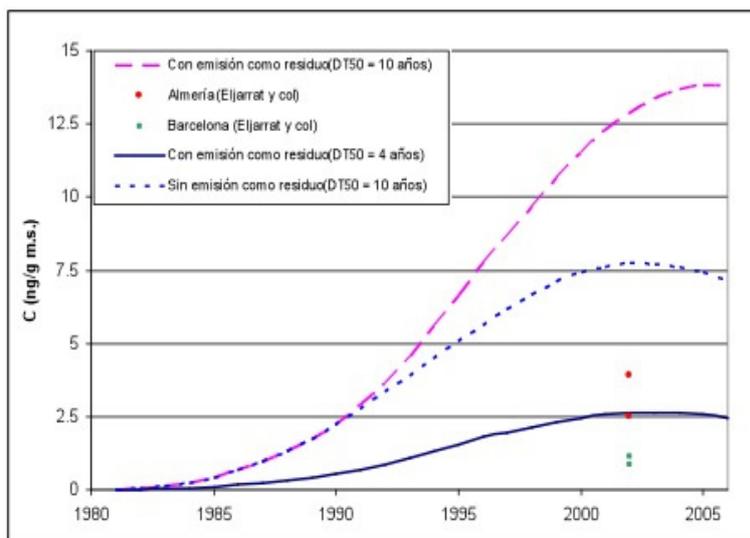
Las concentraciones calculadas obtenidas eliminando la emisión en la etapa de disposición del artículo como residuo en sedimentos de ríos se muestra en el siguiente gráfico (se ha mantenido el periodo de degradación más desfavorable de 10 años).

Figura 67. Estimación de las concentraciones de PentaBDE en sedimentos de aguas de interior en la Región de Murcia eliminando las emisiones del artículo como residuo.



Como se puede observar, las concentraciones obtenidas con esta nueva hipótesis de emisión se acercan mucho a las observadas en estudios de campo en Europa en zonas no contaminadas por la industria. Para sedimentos marinos las concentraciones obtenidas, con la nueva situación de emisión, son las siguientes:

Figura 68. Estimación de las concentraciones de PentaBDE en sedimentos de aguas de interior en la Región de Murcia eliminando las emisiones del artículo como residuo.



En este caso las concentraciones estimadas no se acercan tanto a los valores medidos. Esto podría indicar que el tiempo de degradación media en sedimentos marinos es menor de 10 años.

2.3. INVENTARIO REGIONAL DEL OCTABROMODIFENIL ÉTER

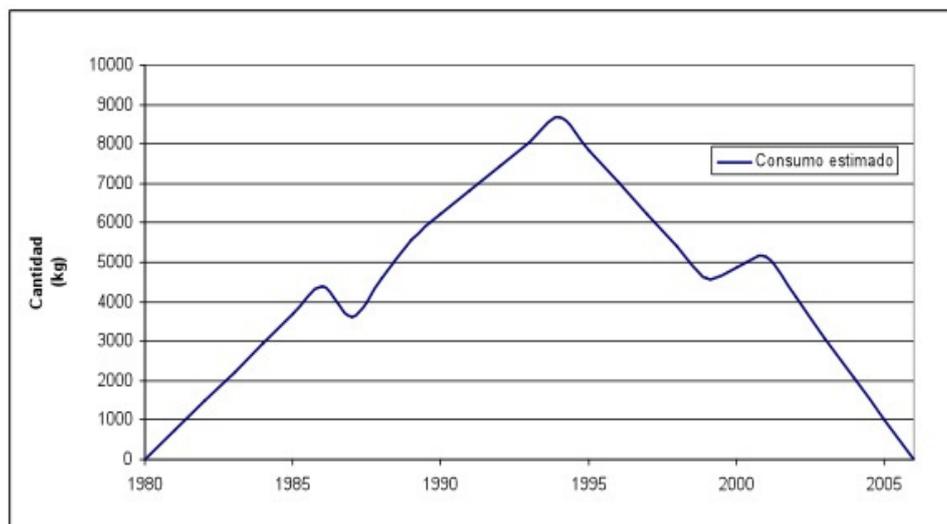
Al igual que para HexaBB y el PentaBDE, según la información recogida en el Apartado 1, se puede asegurar que en la Región de Murcia ni se fabrica ni utiliza OctaBDE en la actualidad.

El sector industrial que parece más ligado al uso del este retardante de llama es el del ABS (Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno) con destino aparatos eléctricos y electrónicos. Durante el periodo de utilización en Europa del OctaBDE, no se ha encontrado ninguna empresa en la Región de Murcia que pudiera haber fabricado ABS con OctaBDE, ni tampoco ninguna que haya transformado este tipo de plástico. Pero esto no quiere decir que no haya OctaBDE presente en la Región de Murcia, sino que es muy posible que éste esté presente en artículos acabados dentro del hogar o en el lugar de trabajo. Por tanto, la realización del presente inventario pasa por calcular cuál es la cantidad de OctaBDE presente en artículos acabados que en la actualidad hay en la Región de Murcia.

2.3.1. CANTIDADES PRESENTES EN LA REGIÓN DE MURCIA

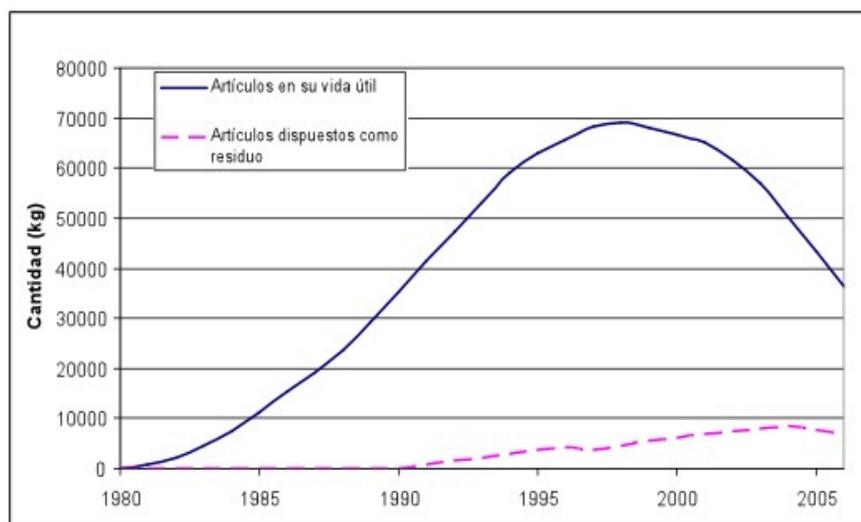
Actuando en el cálculo de la misma forma que con el PentaBDE, es decir, admitiendo un reparto proporcional de los artículos con OctaBDE a través de toda Europa en función de su población, utilizando, por supuesto, las cantidades de consumo totales reflejadas en la Figura 12, se obtiene el siguiente perfil de cantidades de OctaBDE consumidas en forma de artículos terminados en la Región de Murcia:

Figura 69. Estimación del consumo de OctaBDE en artículos acabados en la Región de Murcia.



Pero los artículos en los que se encuentra la sustancia prestan servicio durante más tiempo. Admitiendo que los aparatos eléctricos y electrónicos de los que forman parte, principalmente televisores y ordenadores, tienen un periodo de vida útil de 10 años, y que al terminar este periodo son dispuestos como residuos (para su posterior tratamiento), se estima que las cantidades de OctaBDE presentes en la Región de Murcia son:

Figura 70. Estimación de las cantidades de OctaBDE en la Región de Murcia en artículos durante su vida útil y en artículos dispuestos como residuos.



Por tanto en la actualidad, se estima que en la Región de Murcia hay 43365 kg de OctaBDE; 36365 kg están presentes en artículos terminados que todavía están cumpliendo su ciclo de vida útil, y el resto es el OctaBDE presente en artículos terminados que durante este año van a ser dispuestos como residuos para su posterior tratamiento.

2.3.2. COMPARTIMENTOS MEDIOAMBIENTALES AFECTADOS

Al igual que con el PentaBDE, el OctaBDE puede abandonar la matriz sólida del artículo y pasar al medio ambiente, aunque dependiendo de la etapa del ciclo de vida del artículo los compartimentos afectados serán distintos.

2.3.2.1. EMISIONES REALIZADAS DURANTE LA VIDA ÚTIL DE LOS ARTÍCULOS

Las emisiones son principalmente al aire y se producen por vaporización. Debido a la naturaleza de los artículos que contienen OctaBDE (principalmente aparatos eléctricos y electrónicos) parece poco probable que se produzca emisión directa a otros compartimentos (agua o suelo).

Se estima que el 0.54% de todo el OctaBDE que tiene el artículo se pierde por vaporización durante los 10 años de la vida útil, es decir, cada año se emite el 0.054% del OctaBDE presente en el artículo.

Una vez emitido al aire el OctaBDE no suele quedarse ahí, sino que se reparte entre los distintos compartimentos medioambientales. Debido a su baja presión de vapor y su alto valor de $\log k_{ow}$, los congéneres de la mezcla OctaBDE se asociarán con la fracción particulada del aire, produciéndose el reparto en esta forma física.

2.3.2.2. EMISIONES REALIZADAS DURANTE LA DISPOSICIÓN DEL ARTÍCULO COMO RESIDUO

Se estima que durante todo este periodo, al igual que con el PentaBDE, la cantidad emitida es un 2% de la que quedaba en el artículo justo antes de ser dispuesto como residuo, y se reparte en el medio ambiente de la siguiente forma:

- 75% al suelo industrial
- 0.1% al aire
- 24.9% al agua superficial (sedimentos)

Una vez tratado como residuo se estima que la emisión de OctaBDE es nula. Si el residuo se incinera el compuesto perderá su identidad como sustancia y podrá ser precursor de dioxinas y furanos pero ya no de OctaBDE. En el caso de que el residuo sea enterrado se estima que es difícil que se produzca vaporización y la sustancia alcance el aire, tampoco se cree posible la presencia en los lixiviados, ya que se trata de compuestos muy poco solubles en agua.

2.3.2.3. NIVELES DE CONCENTRACIÓN CALCULADOS EN LOS DISTINTOS COMPARTIMENTOS AMBIENTALES

Con ayuda del programa informático de ECB, EUSES 2.0.3, se han predicho las concentraciones de OctaBDE en cada uno de los compartimentos ambientales. Los periodos de semidegradación elegidos para ejecutar el programa son, en concordancia con los utilizados en la valoración de riesgos de la UE, los siguientes:

Tabla 64. Periodos de degradación media más favorables asignados al PentaBDE.

DT50 aire	> 28 días
DT50 suelo	> 10 años
DT50 agua	> 10 años
DT50 sedimentos	> 10 años

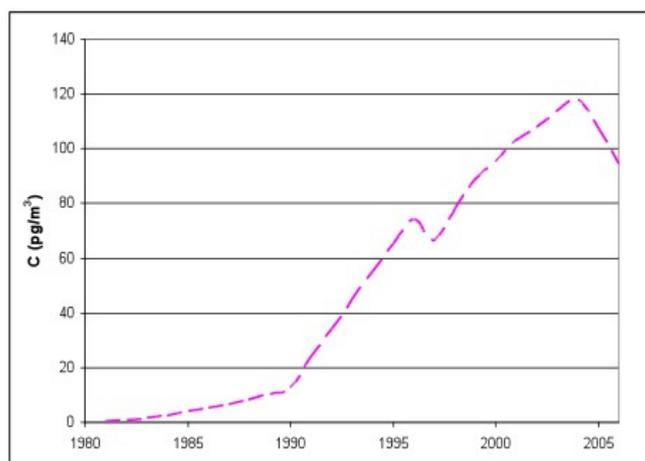
En el caso del octabromodifenil éter, sólo se ha ejecutado el programa teniendo en cuenta estos tiempos de semidegradación, es decir, en la situación de degradación más desfavorable. Todos los autores apuntan a que las constantes de degradación para el OctaBDE en los distintos compartimentos medioambientales son prácticamente nulas.

Los perfiles de concentración obtenidos para cada uno de los compartimentos estudiados se muestran a continuación.

Concentración regional de OctaBDE estimada en aire en la Región de Murcia

Admitiendo las cantidades de OctaBDE presentes en artículos en su vida útil así como en artículos dispuestos como residuo, los factores de emisión recogidos en los Apartados 2.3.2.1 y 2.3.2.3 y los periodos de semidegradación de la tabla anterior, se obtiene el siguiente perfil de concentraciones de OctaBDE en aire en la Región de Murcia:

Figura 71. Estimación de las concentraciones de OctaBDE en aire en la Región de Murcia.



Como puede apreciarse en la figura, el máximo de concentración en aire se produce en 2004, coincidiendo con el fin de la vida útil de los artículos introducidos en la Región en el año 1994, que es el máximo de consumo.

No se ha recogido en la representación ningún valor medido, ya que los únicos estudios relativos a concentración en aire de PBDEs encontrados hacen referencia a los congéneres de la mezcla PentaBDE. De todas formas se espera que el OctaBDE, debido a sus propiedades físico-químicas (alto valor de k_{ow} y baja solubilidad en agua), se encuentre asociado con la fracción particulada del aire. En el estudio realizado por *Greenpeace (2003)* sobre la determinación de PBDEs en el polvo de hogares se determinó la presencia de éstos en casas españolas obteniendo una concentración media de 12.2 ng/g de polvo para el congénere BDE#183, único congénere de la mezcla OctaBDE analizado (Figura 47). Admitiendo una concentración de polvo en aire de 3.5 ng/m³ (*Gonzalez A., P.J.; 2003*) la concentración de OctaBDE en el aire del interior de los hogares sería 42.7 pg/m³ que es del mismo orden de magnitud que las concentraciones calculadas. Lo que ocurre con este valor es que es representativo del aire de interiores, y debido a la dilución en toda la capa de mezcla de la atmósfera, se espera que el valor de concentración regional sea menor que el indicado. Además se sabe que parte del OctaBDE emitido al ambiente y que está principalmente en el polvo de hogares y oficinas, acaba en la corriente de aguas residuales a través de la limpieza (se ha demostrado la presencia de OctaBDE en lodos de depuradora en España, *Fabrella y col. (2004)*) y este hecho el programa informático no lo tiene en cuenta.

Por tanto, parece que las concentraciones reflejadas en la Figura 67 están sobre estimadas y el valor de concentración regional de OctaBDE en aire (fase gas + particulada) podría ser menor que el indicado.

Concentración regional de OctaBDE estimada en el suelo de la Región de Murcia

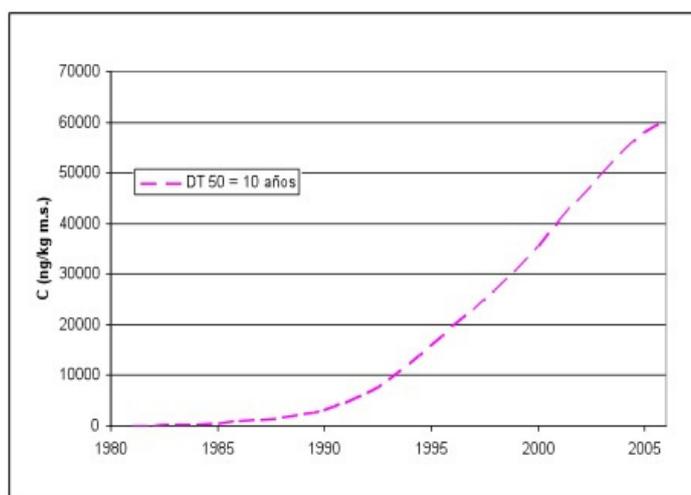
Admitiendo un tiempo de semidegradación para el OctaBDE superior a 10 años en suelo, se obtienen los siguientes perfiles de concentración, según el tipo de suelo:

- Suelo agrícola.

El perfil de concentraciones obtenido para el suelo de uso agrícola, según el programa informático será:

Figura 72. Estimación de las concentraciones de OctaBDE en suelo agrícola en la Región de Murcia.

Como se puede observar en la figura los niveles en suelo, debido al alto tiempo de semidegradación de estos compuestos están todavía aumentando. Según el modelo la concentración total de todos los congéneres de OctaBDE ascendería a 60.000 ng/kg de materia seca. Este valor podría ser mayor debido al hecho de que el programa no tiene en cuenta la cantidad de estos PBDEs que van a parar a los lodos de depuradora, y que después podrían aplicarse en suelo agrícola como fertilizantes. En el estudio realizado por Sellström y col. (1998) se llegaron a detectar concentraciones de hasta 840.000 ng/kg de materia seca de PBDEs en suelos de granja tratados con lodos de depuradora contaminados, que son muy superiores a las predichas.

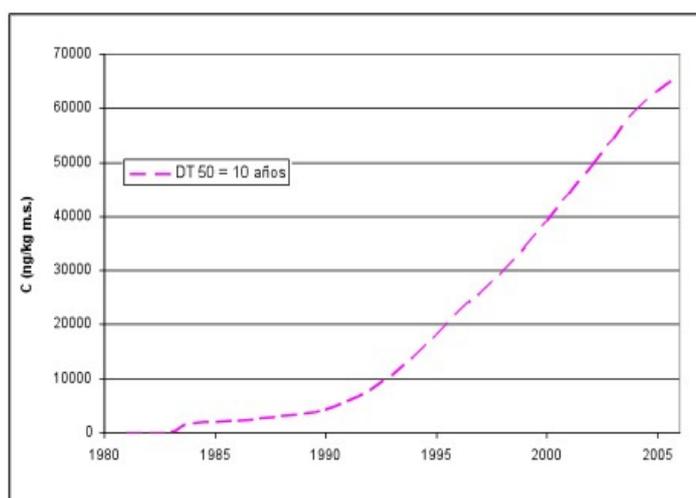


- Suelo forestal.

A continuación se presenta la concentración de OctaBDE predicha en el suelo forestal:

Figura 73. Estimación de la concentración de OctaBDE en suelo forestal de la Región de Murcia.

La concentración en suelo forestal, según el programa, tiene un valor similar a la predicha para el suelo agrícola. La tendencia en la concentración es todavía al alza como puede apreciarse en la representación. Los niveles en la actualidad serían cercanos a 65.000 ng/kg de materia seca, que no están dentro del rango de las medidas realizadas en el único estudio de suelo forestal que se conoce (Hasanin y col (2004)) en el que se obtuvieron valores del total de PBDEs entre 65 y 12.000 ng/kg de materia seca. Todavía existen pocos estudios que hayan investigado la presencia de OctaBDE en el suelo, y en el medioambiente en general.

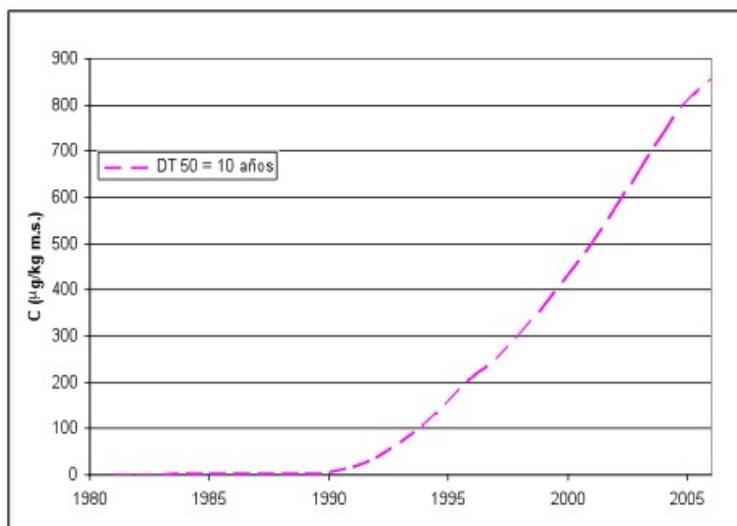


- Suelo industrial-urbano.

Debido a la emisión de los artículos al final de su vida útil mientras que están dispuestos como residuos, la concentración de OctaBDE en este tipo de suelos es la más alta en comparación con los otros tipos (del orden de mg/kg) como puede observarse en la siguiente representación:

Figura 74. Estimación de la concentración de OctaBDE en el suelo industrial – urbano de la Región de Murcia.

Los valores actuales están cercanos a 850 µg/kg de materia seca, y todavía se espera que aumenten. Al no disponerse de niveles de concentración medidos, no se puede realizar una comparación, pero todo apunta a que las concentraciones están sobreestimadas.



Concentración regional de OctaBDE estimada en sedimentos en la Región de Murcia.

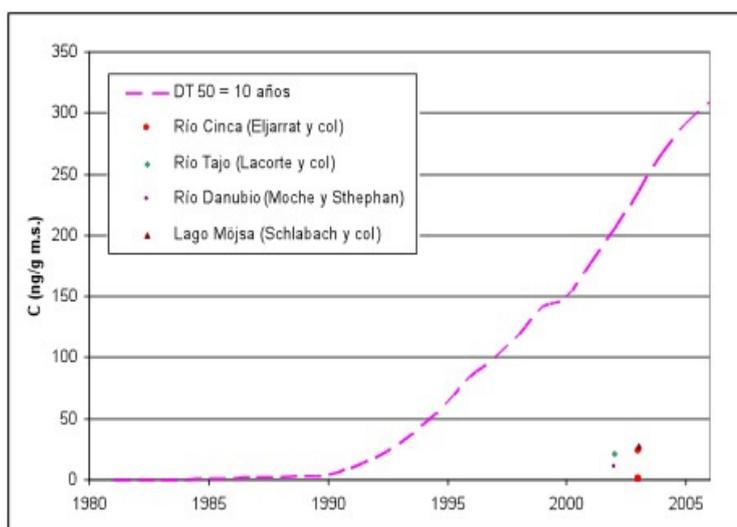
Al igual que para suelos, el programa informático hace distinción entre sedimentos marinos y sedimentos de río. La concentración calculada en cada uno de ellos se presenta a continuación.

- Sedimentos en aguas del interior.

La concentración de OctaBDE, según el programa, en los sedimentos de ríos, lagos o lagunas presentes en la Región de Murcia es la siguiente:

Figura 75. Estimación de la concentración de OctaBDE en los sedimentos de agua del interior

En la figura se han recogido algunos valores de PBDE medidos en sedimentos de ríos y lagos. Como puede observarse los valores medidos se encuentran cercanos a los 30 ng/g y los calculados cercanos a los 300 ng/g. La diferencia es apreciable, y al igual que ocurría en el caso del PentaBDE la razón podría ser que la emisión del 0.498% al agua superficial, en la etapa de disposición como residuo del artículo que



contiene el OctaBDE, es excesiva, sobre todo teniendo en cuenta que la cantidad emitida durante los 10 años de vida útil en el caso del OctaBDE se fijó en 0.54%.

- Sedimentos marinos:

Figura 76. Estimación de las concentraciones de OctaBDE en los sedimentos marinos de la Región de Murcia.

Al igual que en el caso de sedimentos de interior, en los marinos la concentración estimada es muy superior a los valores de concentración medidos en puertos españoles en el estudio de *Eljarrat y col.* (2005). Por tanto cabe pensar que las concentraciones para este compartimento medioambiental estarían también sobreestimadas.

Se ha ejecutado el programa de cálculo suprimiendo la emisión de OctaBDE en la etapa de disposición del artículo como residuo. Como ya se comentó con anterioridad, la cantidad emitida durante esta etapa parece excesiva en comparación con la que se emite durante toda la vida útil del artículo, y más teniendo en cuenta que los artículos en los que se encuentra el OctaBDE, aparatos eléctricos y electrónicos que tienen un volumen considerable (televisores y ordenadores) no suelen tratarse de la misma forma que el resto de residuos que suelen abandonarse en montones en la intemperie hasta ser tratados. En el caso de estos artículos electrónicos el tratamiento es distinto, se almacenan en cubierto y suelen reciclarse algunas partes, por lo que no están sometidos a condiciones meteorológicas tan adversas. Por tanto, bastaría aplicar durante ese año el mismo factor de emisión (0.054% del total) a las cantidades dispuestas como residuos. Los resultados obtenidos en sedimentos para esta nueva situación de emisión se recogen, junto con los obtenidos anteriormente en sendas gráficas que se muestran a continuación.

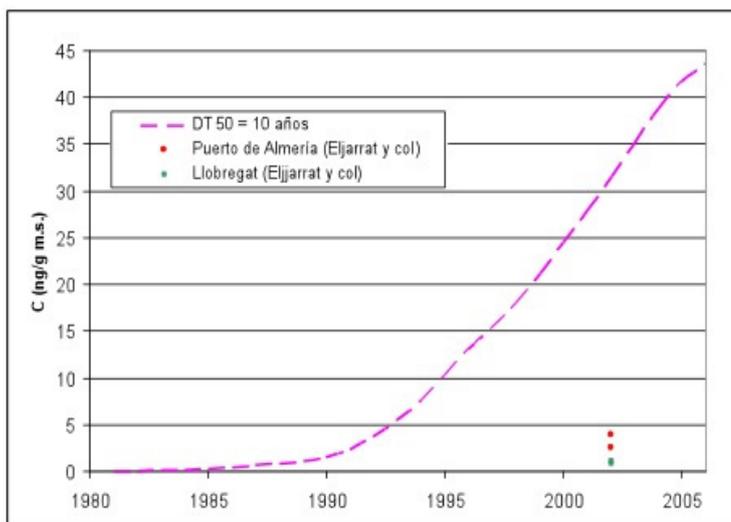


Figura 77. Estimación de las concentraciones de OctaBDE en sedimentos de aguas de interior en la Región de Murcia sin tener en cuenta la emisión del artículo en su etapa de disposición como residuo.

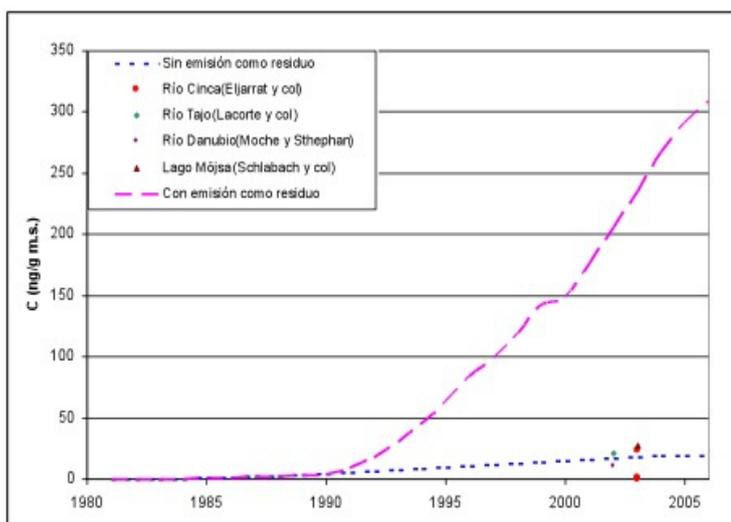
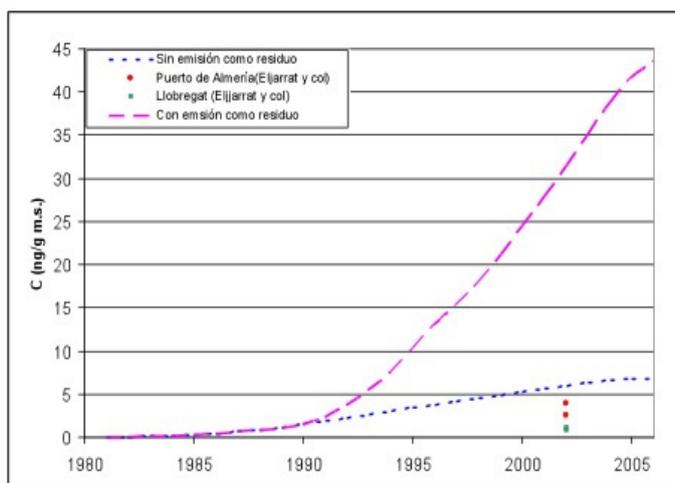


Figura 78. Estimación de las concentraciones de OctaBDE en sedimentos marinos en la Región de Murcia sin tener en cuenta la emisión del artículo en su etapa de disposición como residuo.

Como se puede observar los valores estimados y los medidos se acercan mucho en esta nueva situación, afianzando así esta nueva hipótesis de emisión en la que durante la etapa de disposición como residuo del artículo que contiene OctaBDE no se emite ni al agua superficial, ni al suelo, solo emite al aire a razón de 0.054% del total al año.



2.4. INVENTARIO REGIONAL DEL DECABROMODIFENIL ÉTER

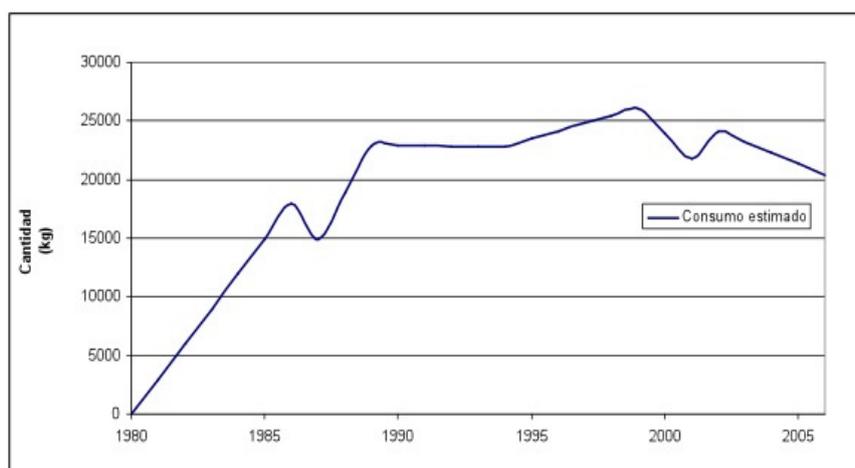
Se ha creído conveniente realizar también el inventario del Decabromodifenil éter, aunque no se incluya dentro de los objetivos de este trabajo, para terminar de caracterizar la situación en la Región de Murcia con respecto a la familia de retardantes de llama bromados denominados PBDEs.

Al igual que para el PentaBDE y el OctaBDE, no se tiene constancia de que el DecaBDE haya sido producido o utilizado por la industria dentro de la Región de Murcia. Sin embargo, es muy posible que haya entrado dentro de la región en forma de artículos terminados, sobre todo en aparatos eléctricos y electrónicos. Por tanto, análogamente a como se hizo con el PentaBDE y el OctaBDE, la realización de este inventario pasa por estimar las cantidades de DecaBDE presentes en la Región de Murcia en artículos acabados.

2.4.1. CANTIDADES DE DECABROMODIFENIL ÉTER PRESENTES EN LA REGIÓN DE MURCIA

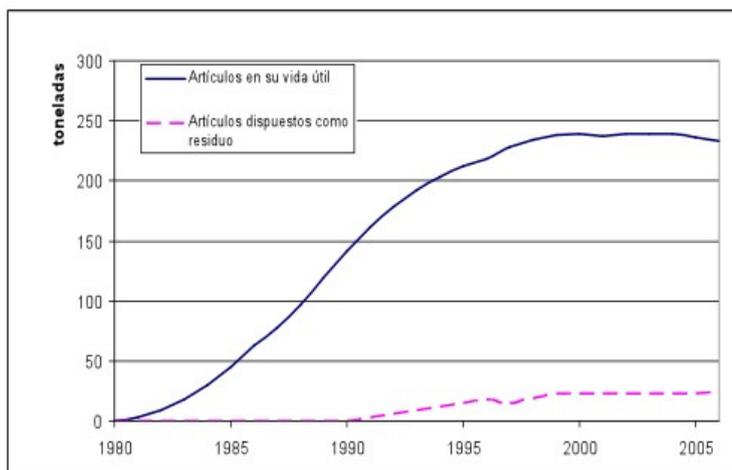
Actuando de forma similar a como se hizo con las otras mezclas comerciales de PBDE, las cantidades de consumo de DecaBDE en forma de artículos terminados en la Región de Murcia podrían ser:

Figura 79. Estimación del consumo de DecaBDE en artículos terminados en la Región de Murcia.



Pero al igual que ocurría con los artículos que contenían PentaBDE y OctaBDE, los que contienen DecaBDE también tienen una vida útil de unos 10 años, y por tanto las cantidades de DecaBDE presentes cada año en la Región de Murcia en artículos acabados serán las representadas en la siguiente figura.

Figura 80. Estimación de las cantidades de DecaBDE presentes en artículos terminados en la Región de Murcia.



En el gráfico también se han representado las cantidades de DecaBDE, que junto con el artículo del que forman parte, han sido dispuestas en el medio ambiente como residuo después de los 10 años de vida útil. En base a la estimación realizada las cantidades de DecaBDE presentes en la Región de Murcia asciende a 257 toneladas, de las cuales 233 toneladas están presentes en artículos de consumo que todavía se encuentran en su periodo de vida útil y el resto corresponde con el compuesto presente en los artículos que han cubierto ese ciclo y son dispuestos en el medio ambiente como residuo.

2.4.2. COMPARTIMENTOS MEDIOAMBIENTALES AFECTADOS

Como ocurría con el PentaBDE y el OctaBDE según la etapa del ciclo de vida del artículo de consumo en el que se encuentra el DecaBDE, las emisiones pueden ser de dos tipos.

2.4.2.1. EMISIONES REALIZADAS DURANTE LA VIDA ÚTIL DE LOS ARTÍCULOS

La emisión se produce principalmente al aire a razón de 0.038% de la cantidad total que contiene el artículo al año durante 10 años. Aunque la emisión se produce por vaporización, debido a la baja solubilidad en agua del DecaBDE y a su alto valor de k_{ow} , se espera que BDE#209 se encuentre en la fase particulada, y prácticamente nada en la fase vapor.

2.4.2.2. EMISIONES REALIZADAS DURANTE LA DISPOSICIÓN DEL ARTÍCULO COMO RESIDUO

Una vez que el artículo ha cubierto su ciclo de vida útil, éste se dispone en el medio ambiente para su posterior tratamiento como residuo. Se estima que desde que el artículo cumple su vida útil hasta que se trata como residuo se emite al medio ambiente el 2% de la cantidad de DecaBDE que queda todavía en el artículo. Este 2% se repartiría en el medio ambiente a razón de los siguientes valores (UE 2004):

- 75% del emitido al suelo industrial – urbano.
- 0.1% del emitido al aire.
- 24.9% del emitido al agua superficial.

Una vez tratado como residuo, ya sea en vertedero o por incineración, se estima que las emisiones son prácticamente nulas.

2.4.2.3. NIVELES DE CONCENTRACIÓN CALCULADOS EN LOS DISTINTOS COMPARTIMENTOS AMBIENTALES

Al igual que se hizo con el PentaBDE y el OCTaBDE se han estimado las concentraciones de DecaBDE que según el consumo y los factores de emisión expuestos habría en la Región de Murcia.

Los periodos de semidegradación escogidos para ejecutar el programa son los mismos que en la valoración de riesgos de la UE y se resumen a continuación:

Tabla 65. Periodos de degradación media más favorables asignados al DecaBDE.

DT50 aire	> 28 días
DT50 suelo	> 10 años
DT50 agua	> 10 años
DT50 sedimentos	> 10 años

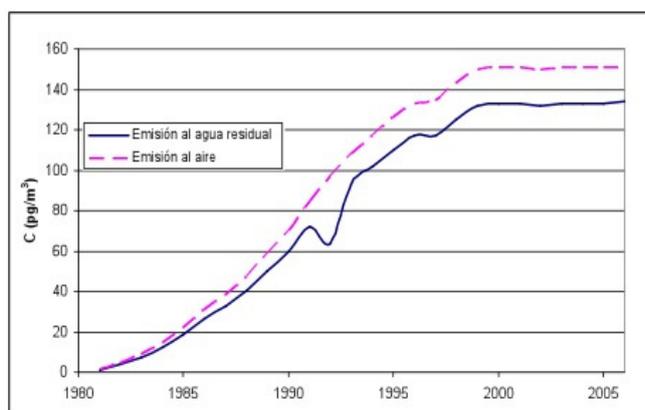
En el caso del DecaBDE, mediante los estudios realizados en España, se tiene constancia de su alta presencia en el polvo de los hogares y en los lodos de depuradora. Si se admite que la emisiones se producen principalmente en el interior de los hogares y que estos compuestos se encuentran en su mayoría en la fase particulada del mismo, es decir en el polvo, sería lógico pensar que una gran parte de la sustancia emitida fuera a parar a la corriente de aguas residuales como resultado de la limpieza del hogar. En base a este hecho el programa se ha ejecutado por duplicado, la primera suponiendo que todo el DecaBDE durante la vida útil del artículo se emite al aire y la segunda suponiendo que todo se emite directamente a la corriente de aguas residuales, estimando que las concentraciones que cabría esperar en la Región de Murcia se encuentren entre estos dos valores.

Concentración regional de DecaBDE estimada en el aire de la Región de Murcia

Las concentraciones derivadas de la emisión en los dos casos propuestos son:

Figura 81. Estimación de la concentración de DecaBDE en el aire de la Región de Murcia.

Como se puede observar no existen grandes diferencias entre las situaciones planteadas, quizás debido al hecho de que las emisiones no son muy importantes. En la bibliografía sólo se han encontrado referencias de concentración de DecaBDE en el polvo de los hogares. Como valor medio, en el estudio realizado por Greenpeace (2003) en hogares españoles, se encontró una concentración de 660 ng/g de polvo, que supone una concentración de 1.230 pg/m³ admitiendo una concentración de polvo en aire de 3.5 mg/m³. Esta concentración es mucho mayor que las estimadas, pero hay que tener en cuenta que la concentración representada es la regional, es decir, la concentración en aire que cabría esperar como media en toda la región. Por lo tanto, debido a la dilución que sufriría el DecaBDE presente en el polvo al repartirse por toda la atmósfera, el dato de concentración de 1230 pg/m³ se vería reducido, pudiéndose acercar a los valores calculados.



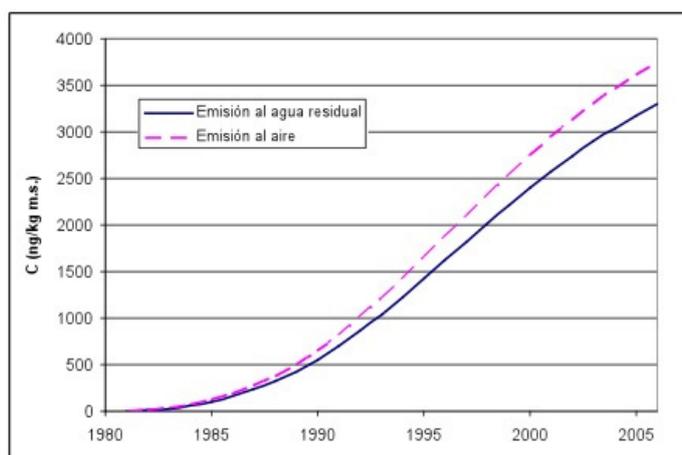
Concentración regional de DecaBDE estimada en el suelo de la Región de Murcia

Las concentraciones calculadas en los distintos tipos de suelos en la Región de Murcia con las dos situaciones de emisión propuestas son:

- Suelo forestal.

Figura 82. Estimación de la concentración de DecaBDE en el suelo forestal de la Región de Murcia.

No existen grandes diferencias entre las concentraciones calculadas por ambas rutas de emisión. En base a los resultados obtenidos, se espera que la concentración en el suelo forestal de la Región de Murcia sea de 3.500 ng/g de materia seca. No se disponen de valores de concentración medidos con los que comparar el valor obtenido.



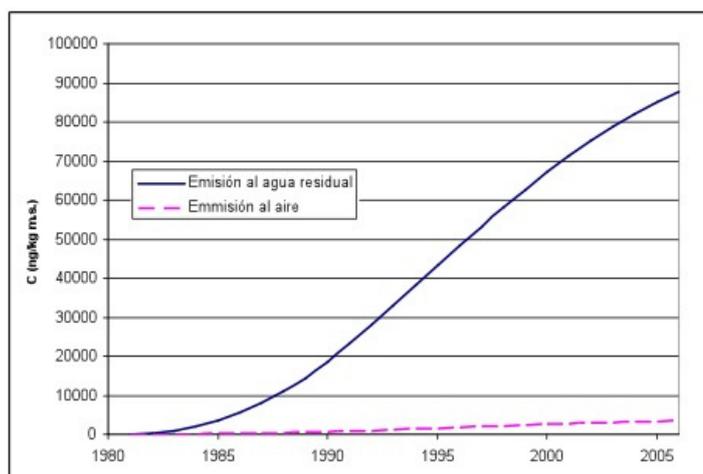
- Suelo agrícola.

Para este tipo de suelo, las concentraciones estimadas son:

Figura 83. Estimación de la concentración de DecaBDE en el suelo agrícola de la Región de Murcia.

En este tipo de suelo es en el que más se nota la diferencia entre los dos casos de emisión. Esto se debe a que en la suposición de emitirlo todo al agua residual, la concentración en los lodos de depuradora es mayor y el programa aplica un porcentaje a estos lodos para fines agrícolas.

En el documento sobre información adicional de la valoración de riesgos del DecaBDE de la UE (UE, 2004) se cita que la concentración esperada en un suelo agrícola tratado con lodos de depuradora, de concentración de DecaBDE de 2.500 ng/g de materia seca, una vez al año a razón de 5.000 kg/ha durante 10 años, es de 37 mg/kg en base húmeda, que suponen 41.810 ng/g de materia seca. Este valor es tres órdenes de magnitud superior que los calculados con el programa.



Recordando el estudio sobre la presencia de PBDEs en lodos de depuradora españoles realizado por *Fabrellas y col. (2004)*, se obtiene que la concentración media de DecaBDE en lodos es 5.812 ng/g de materia seca. Este valor es superior al señalado en el párrafo anterior, por tanto sería lógico pensar que un suelo fertilizado con lodos españoles en las mismas condiciones de aplicación presentaría una concentración superior a la señalada en la valoración de riesgos del DecaBDE.

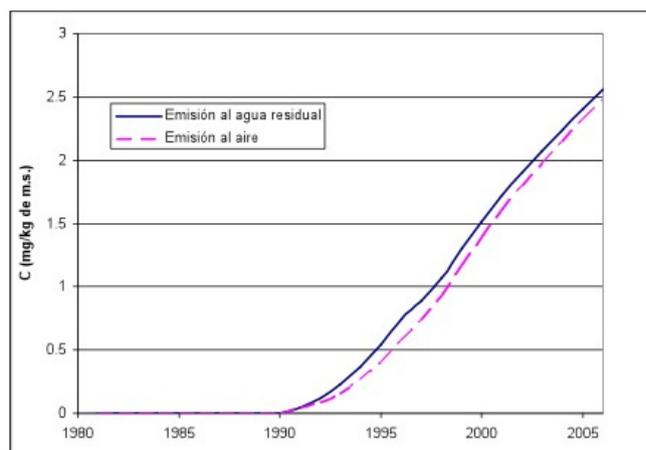
- Suelo industrial – urbano

Las concentraciones obtenidas en el caso del suelo industrial – urbano son muy similares en el caso de las dos suposiciones de emisión planteadas, como se puede apreciar en la siguiente figura:

Figura 84. Estimación de la concentración de DecaBDE presente en el suelo industrial – urbano en la Región de Murcia.

Al igual que en todos los casos examinados, en este tipo de suelo se dan los mayores niveles de concentración de los tres (en este caso del orden de mg/kg de materia seca). Se cifra la concentración en un valor de 2.5 mg/kg de materia seca, que por ausencia de datos en este tipo de suelo no ha sido comparado.

Los niveles de concentración en este tipo de suelos está relacionada con el factor de emisión del 1.5% al suelo industrial cuando el artículo se dispone en el medioambiente como residuo. Como se explica más adelante, estos valores asignados por la UE en las valoraciones de riesgo de las sustancias existentes parecen estar sobreestimadas.



Concentración regional de DecaBDE estimada en los sedimentos de la Región de Murcia

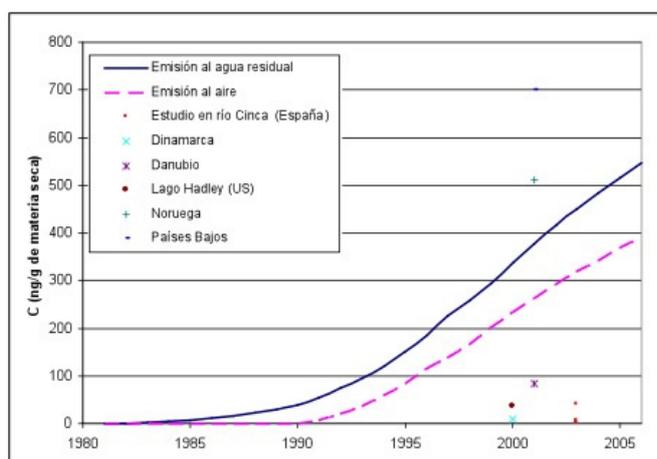
En primer lugar se presentan los resultados obtenidos mediante EUSES 2.0.3 para los sedimentos de agua de interior, que incluyen los sedimentos de ríos, lagos y lagunas de la Región de Murcia.

- Sedimentos de aguas de interior.

La concentración en sedimentos en ríos y lagunas de la Región de Murcia estimada es la siguiente:

Figura 85. Estimación de la concentración de DecaBDE en los sedimentos de agua de interior en la Región de Murcia.

Las diferencias entre las dos situaciones de emisión no son muy grandes y en la actualidad se cifra un valor de 450 ng/g de materia seca como la concentración que cabría esperar en este tipo de sedimentos en la Región de Murcia. Este valor es muy alto comparado con los medidos en el río Cinca por Eljarrat y col. (2004), pero es menor que los medidos en Dinamarca y los Países Bajos medidos por Selltröm y col. (1998).



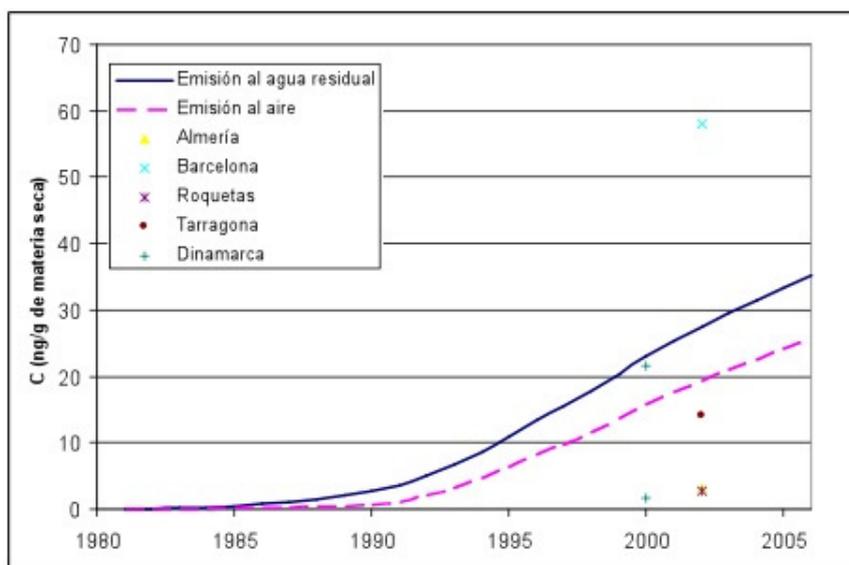
Existen pocos datos en España para concluir sobre la validez de esta estimación.

A continuación se recogen los resultados referentes a la concentración en sedimentos marinos.

- Sedimentos marinos.

La concentración obtenida por el programa en este tipo de sedimentos ha sido la representada en la siguiente figura:

Figura 86. Estimación de la concentración de DecaBDE en los sedimentos marinos de la Región de Murcia.



Se espera que la concentración en los sedimentos marinos de la Región de Murcia en la actualidad sea de 32 ng/g de materia seca. Este valor es mayor que algunas de las concentraciones de sedimentos de la costa española (Almería, Roquetas), pero es menor que la concentración medida en Barcelona y del orden de la obtenida en Tarragona (*Eljarrat y col. (2005)*). La concentración estimada para la Región de Murcia también se encuentra dentro de los valores medidos por *Chirstensen y Platz (2001)* en Dinamarca, que iban desde 1.6 hasta 21.6 ng/g de materia seca.

En vista a la comparación entre las concentraciones medidas en otros estudios y las estimadas en el presente trabajo, el valor aportado para la Región de Murcia puede ser bastante realista, aunque si tenemos en cuenta que tanto en Barcelona como en Tarragona (valores más altos del estudio español) existe producción de PS, y por tanto posible uso de DecaBDE, el valor en la Región de Murcia debería de ser menor, del orden del nivel encontrado en Almería o Roquetas.

Parece que las concentraciones estimadas son más parecidas a los niveles medidos en zonas industriales en las que cabe la posibilidad de que se utilice o se haya utilizado DecaBDE en la producción. Esto podría ser debido al alto factor de emisión que en la valoración de riesgo de la UE se le asigna a los PBDEs durante la disposición como residuo. Si se piensa detenidamente, por ejemplo en el caso del DecaBDE, según los factores de emisión se emite el 0.39% de la cantidad total durante 10 años de la vida útil, y después, cuando el artículo se dispone como residuo emite un 2% en un solo año. Esto estaría justificado en artículos que una vez dispuestos como residuo soportaran condiciones climáticas extremas, como excesivas horas de sol, que aumentarían la vaporización, o fuertes lluvias que arrastrarían material plástico; pero en el caso de aparatos eléctricos y electrónicos esto no sucede así, sino que la mayoría se reciclan o se guardan en un almacén hasta su tratamiento como residuos. Por tanto, ese 2% de emisión sería un valor demasiado alto.

Se ha ejecutado el programa de cálculo sin tener en cuenta esta emisión, para comprobar cuál es el efecto de esta etapa en las concentraciones totales. En las siguientes figuras se han recogido las concentraciones en sedimentos estimadas mediante esta nueva suposición de emisión, y se han comparado con las anteriores y con los niveles editados en los estudios:

Figura 87. Estimación de las concentraciones de DecaBDE en sedimentos de aguas de interior en la Región de Murcia sin tener en cuenta la emisión de la etapa de disposición del artículo como residuo.

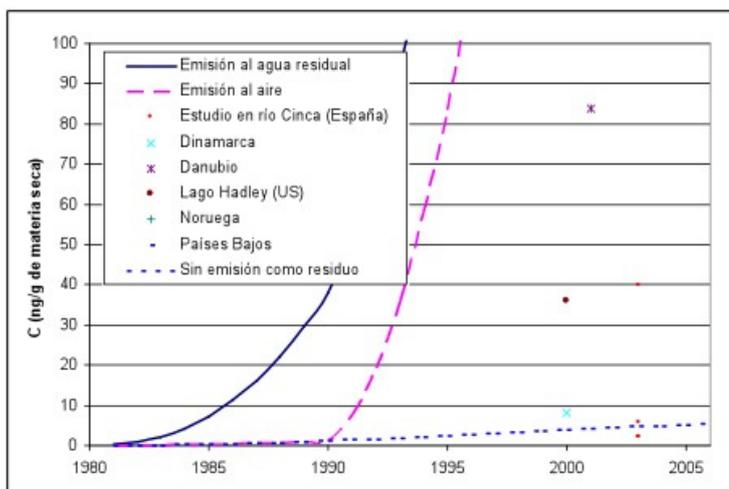
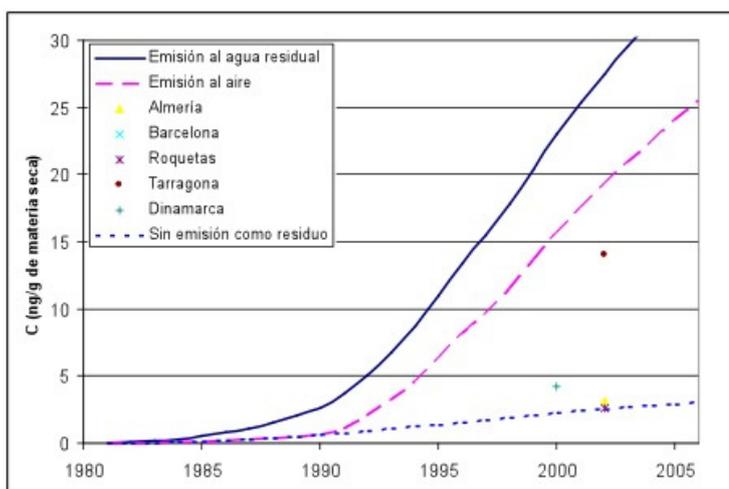


Figura 88. Estimación de las concentraciones de DecaBDE en los sedimentos marinos de la Región de Murcia sin tener en cuenta la emisión durante la etapa de la disposición del artículo como residuo.



Como puede observarse en ambas representaciones, el no tener en cuenta la emisión durante la disposición como residuo del artículo tiene una gran repercusión en la concentración final calculada. La nueva concentración calculada en ambos tipos de sedimentos se acerca mucho a los valores medidos en zonas sin industria del plástico donde la única fuente de emisión proviene de los artículos que todavía están en su vida útil.

En el caso de sedimentos de aguas del interior (Figura 83), la concentración calculada coincide con los puntos de muestreo 1, 2 y 4 (*Eljarrat y col. (2004)*) que están lejos de la zona industrial (Punto 3) de Monzón en la que tiene la planta de producción de ABS y PS la empresa *POLIDUX*, que podría haber utilizado DecaBDE en la formulación de los mismos.

Para sedimentos marinos (Figura 84), la concentración calculada es muy similar a la encontrada en los puertos de Almería y Roquetas (*Eljarrat y col. (2005)*), zonas como la Región de Murcia, sin ninguna industria potencial consumidora de DecaBDE. Sin embargo, los valores observados en Barcelona y Llobregat (Barcelona) son bastante superiores, seguramente debido al hecho de que en sendas ciudades operen plantas de producción de PS.

En conclusión, y por comparación con los valores medidos en otros estudios, parece lógico eliminar la emisión en la etapa de disposición del artículo como residuo, o por lo menos reducir considerablemente el 2% fijado por la unión europea.

2.5. CONCLUSIONES GENERALES DEL INVENTARIO

Admitiendo que en la Región de Murcia no existe en la actualidad ninguna empresa que produzca o utilice ninguna de las sustancias investigadas en este inventario (Hexabromobifenilo, Pentabromodifenil éter, Octabromodifenil éter y Decabromodifenil éter), la única actividad capaz de liberar estos compuestos al medio ambiente es el con-



sumo de artículos fabricados en otras partes del mundo que contienen estos retardantes de llama.

Mediante la utilización de las cantidades de consumo europeas, admitiendo un reparto proporcional de las mismas en función de la población de la zona, y teniendo en cuenta que los artículos de los que forman parte tienen un periodo de vida útil cercano a los 10 años, se estima que la cantidad actual de estas sustancias presentes en artículos terminados en la Región de Murcia es:

Tabla 66. Cantidades estimadas de las sustancias estudiadas presentes en artículos terminados en la Región de Murcia.

HexaBB	0 kg
PentaBDE	8.541 kg
OctaBDE	43.365 kg
DecaBDE	257.000 kg

Las emisiones desde estos artículos se producen por vaporización directamente a la atmósfera, pero debido a la baja solubilidad y alto valor de k_{ow} que presentan estas sustancias se encuentran asociadas principalmente con la fracción particulada del aire, y es en esta fase donde se produce el reparto entre los demás compartimentos medioambientales (suelo y sedimentos principalmente). Según la presión de vapor de cada una de las sustancias se estima que la cantidad emitida es en cada caso:

Tabla 67. Cantidad emitida de las sustancias durante la vida útil del artículo del que forman parte.

HexaBB	0.57% del total contenido en toda la vida útil del artículo
PentaBDE	3.9% del total contenido en toda la vida útil del artículo
OctaBDE	0.54% del total contenido en toda la vida útil del artículo
DecaBDE	0.39% del total contenido en toda la vida útil del artículo

En la valoración de riesgos de la UE de estas sustancias se indica que existe otra etapa del artículo en la que también se produce emisión. Esta es la disposición del artículo como residuo, es decir, el periodo que va desde que termina de utilizarse hasta que es tratado como residuo. Durante este tiempo, que se estima no superior a 1 año, la cantidad emitida es un 2% de la que quedaba en el artículo antes de ser desechado. Esta cantidad emitida se repartiría en el medio ambiente de la siguiente forma:

- 0.1% al aire.
- 24.9% al agua superficial.
- 75% al suelo industrial-urbano.

Examinando el ciclo de vida de estos artículos (proceso de recogida de basuras, almacenamiento, reciclaje y tratamiento) y las propiedades físico-químicas de las sustancias, estas cantidades de emisión parecen excesivas al compararlas con las emitidas a lo largo del ciclo de vida de los artículos, sobre todo con el HexaBB, OctaBDE y DecaBDE, que tienen una presión de vapor muy pequeña.

Para complementar el inventario se ha ejecutado el programa de realización de valoraciones de riesgo de la UE, *EUSES 2.0.3* para predecir las concentraciones de las sustancias en la Región de Murcia. Según esta herramienta informática, la concentración actual de cada una de las sustancias en la Región de Murcia admitiendo que sólo se produce emisión durante la vida útil del artículo (sin tener en cuenta el 2% de la disposición como residuo) sería:

Figura 89. Concentraciones estimadas con el programa EUSES 2.0.3 de las sustancias objeto de inventario en aire y sedimentos de la Región de Murcia

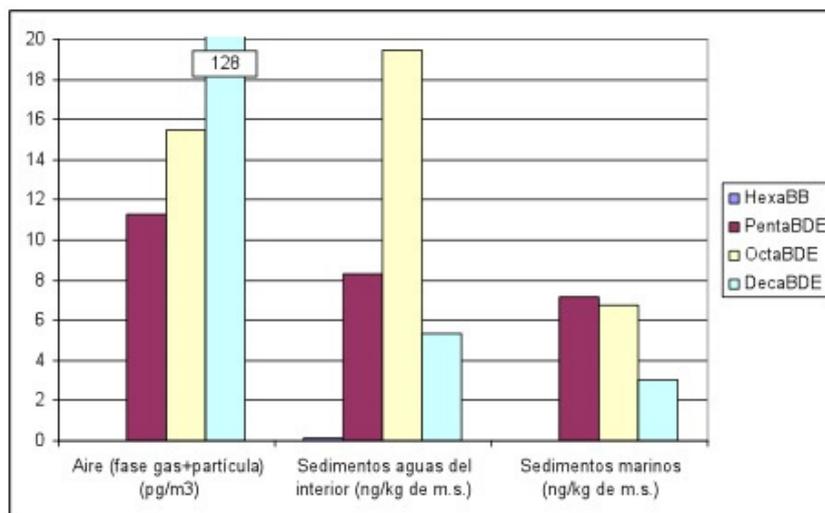
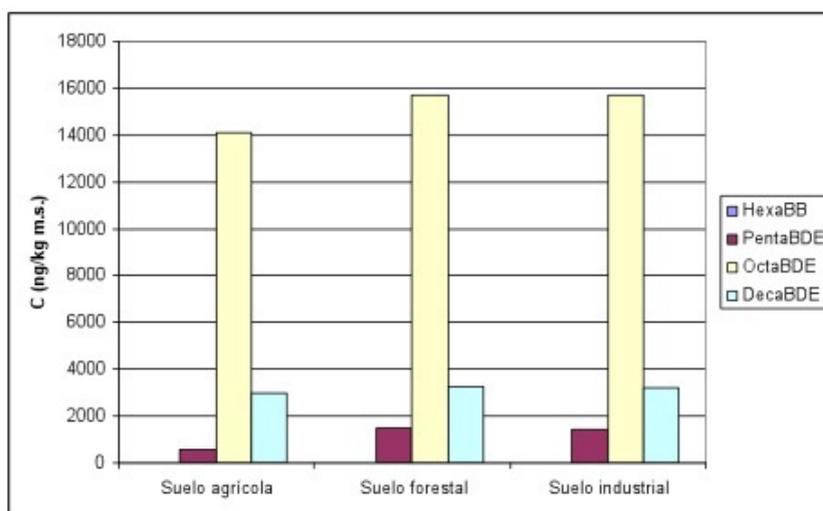


Figura 90. Concentraciones estimadas con el programa EUSES 2.0.3 de las sustancias objeto de inventario en los distintos tipos de suelo en la Región de Murcia.



Como puede observarse, según el modelo informático, el compuesto que presentaría mayor concentración en el aire sería el DecaBDE. Esto estaría en consecuencia con los valores medidos por *Greenpeace (2003)* en el polvo de hogares y oficinas de la UE. Sin embargo, el programa predice que en el resto de compartimentos ambientales los congéneres de PBDE dominantes serán los que forman parte de la mezcla comercial OctaBDE. Este hecho no ha podido comprobarse por la ausencia de datos referentes a estos congéneres.

Entre las limitaciones de los resultados obtenidos con el programa informático se encuentra el hecho de que en el reparto medioambiental de las sustancias no se tiene en cuenta la corriente de aguas residuales, a no ser que se especifique un valor de emisión. Debido a que los artículos que contienen este tipo de retardantes de llama se encuentran en el interior de los hogares y los lugares de trabajo es muy posible la entrada de estos en la corriente de aguas residuales debido a la limpieza de las superficies en estos lugares.

3.- ELABORACIÓN DE UN MAPA GEORREFERENCIADO DE RIESGOS PREVISIBLES

La elaboración de este mapa debe realizarse teniendo en cuenta el uso y la dispersión de estos compuestos, por tanto y según lo expuesto hasta ahora las mayores concentraciones de las sustancias se darán en los municipios con mayor índice de población.

En la siguiente tabla se recogen los datos actualizados de población y superficie por municipios de la Región de Murcia (INE, 2006):

Tabla 68. Datos de población y superficie de los municipios de la Región de Murcia.

Cód.	MUNICIPIO	POBLACIÓN (ha)	SUPERFICIE (km2)	DENSIDAD (ha/km2)
01	Abanilla	6.265	235,62	26,59
02	Abarán	12.917	114,94	112,38
03	Águilas	31.218	251,77	123,99
04	Albudeite	1.403	17,02	82,43
05	Alcantarilla	37.439	16,24	2.305,36
06	Alcázares (Los)	12.264	19,82	618,77
07	Aledo	1.058	49,74	21,27
08	Alguazas	7.832	23,74	329,91
09	Alhama de Murcia	18.331	311,55	58,84
10	Archena	16.277	16,40	992,50
11	Beniel	9.814	10,06	975,55
12	Blanca	6.073	87,32	69,55
13	Bullas	11.641	82,17	141,67
14	Calasparra	9.862	184,90	53,34
15	Campos del Río	2.061	47,29	43,58
16	Caravaca de la Cruz	24.664	858,76	28,72
17	Cartagena	203.945	558,08	365,44
18	Cehegín	15.254	299,29	50,97
19	Ceutí	8.670	10,25	845,85
20	Cieza	34.318	367,02	93,50
21	Fortuna	8.108	149,33	54,30
22	Fuente Álamo de Murcia	13.942	273,52	50,97
23	Jumilla	24.188	969,00	24,96
24	Librilla	4.160	56,50	73,63
25	Lorca	87.153	1.675,21	52,03
26	Lorquí	6.277	15,75	398,54
27	Mazarrón	28.889	318,87	90,60
28	Molina de Segura	54.673	169,50	322,55
29	Moratalla	8.473	954,82	8,87
30	Mula	16.004	634,06	25,24
31	Murcia	409.810	886,00	462,54
32	Ojós	571	45,28	12,61

Cód.	MUNICIPIO	POBLACIÓN (ha)	SUPERFICIE (km2)	DENSIDAD (ha/km2)
33	Pliego	3.622	29,43	123,07
34	Puerto Lumbreras	12.487	144,81	86,23
35	Ricote	1.538	86,67	17,75
36	San Javier	26.337	75,10	350,69
37	San Pedro del Pinatar	19.666	22,32	881,09
38	Santomera	13.417	44,20	303,55
39	Torre-Pacheco	27.400	189,40	144,67
40	Torres de Cotillas (Las)	18.134	38,78	467,61
41	Totana	27.714	288,93	95,92
42	Ulea	968	40,04	24,18
43	Unión (La)	15.599	24,79	629,25
44	Villanueva del Río Segura	1.803	13,18	136,80
45	Yecla	33.553	605,64	55,40

La identificación de las zonas con mayor riesgo de la Región puede realizarse atendiendo a dos criterios:

- A la densidad de población
- A la población de cada municipio.

Los resultados obtenidos con cada uno de los criterios se recogen en los sucesivos apartados.

3.1. IDENTIFICACIÓN DE LAS ZONAS DE MAYOR RIESGO EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE POBLACIÓN

Aplicando el criterio de densidad de población para identificar las zonas con más riesgo de exposición a HexaBB, PentaBDE y OctaBDE, el mapa de riesgos previsibles sería:

Figura 91. Mapa de riesgos previsibles con respecto al PentaBDE en la Región de Murcia. Las zonas en marrón representan un mayor riesgo.

Los municipios que presentan mayor riesgo son:

Alcantarilla > Archena > Beniel > San Pedro del Pinatar > Ceutí > La Unión

La lista total puede consultarse en el diagrama de barras de la siguiente figura:

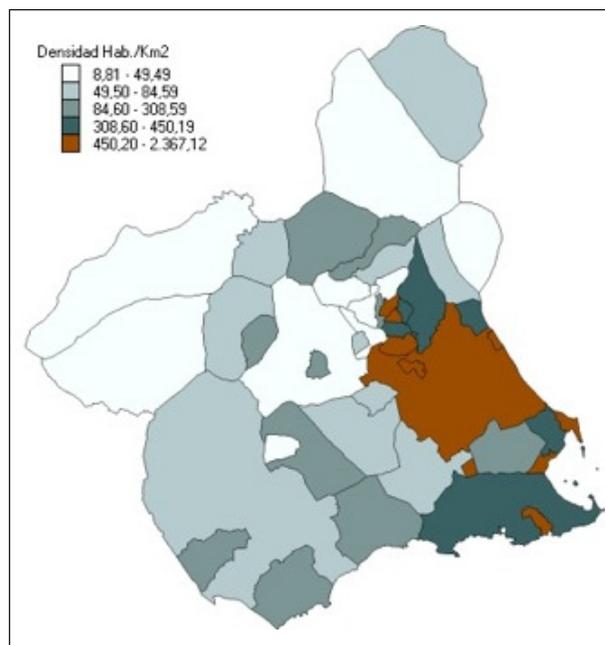
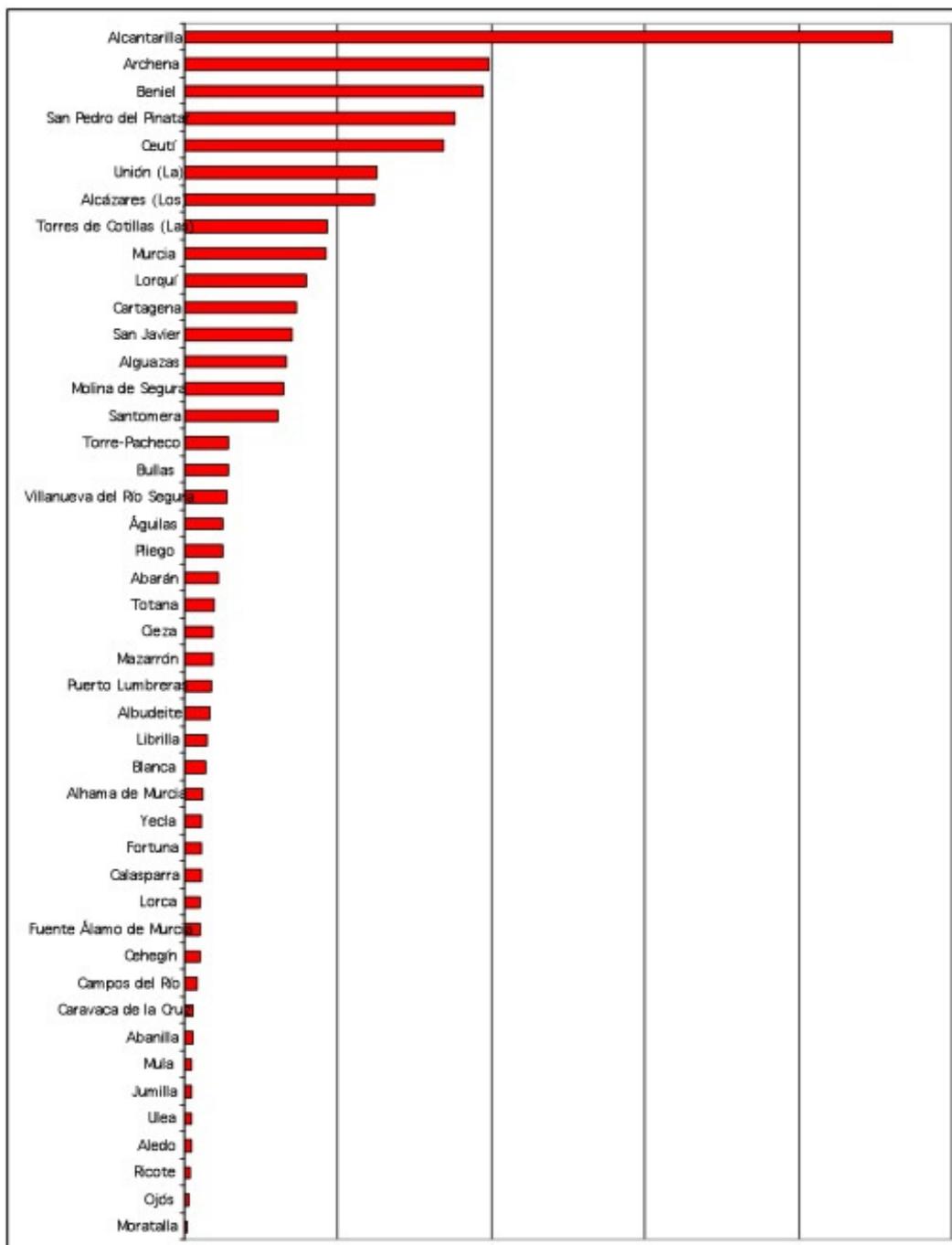


Figura 92. Orden descendente del riesgo que los municipios de la Región de Murcia presentan a la exposición de HexaBB, PentaBDE y OctaBDE en función de la densidad de población



3.2. IDENTIFICACIÓN DE LAS ZONAS DE MAYOR RIESGO EN FUNCIÓN DE NÚMERO DE HABITANTES

En la mayoría de los municipios la población no suele estar repartida por toda la superficie del mismo, sino que se agrupa en grandes núcleos urbanos. Estos núcleos urbanos presentan un gran número de hogares que suponen fuentes potenciales de emisión de HexaBB, PentaBDE y OctaBDE. Atendiendo al número de habitantes de cada municipio el mapa previsible de riesgos será:

Figura 93. Mapa previsible de riesgos atendiendo al número de habitantes de cada municipio. Las zonas de mayor riesgo están en rojo.

Según el criterio del número de habitantes, los municipios que presentan un mayor riesgo son:

Murcia > Cartagena > Lorca

La lista completa puede consultarse en la siguiente figura.

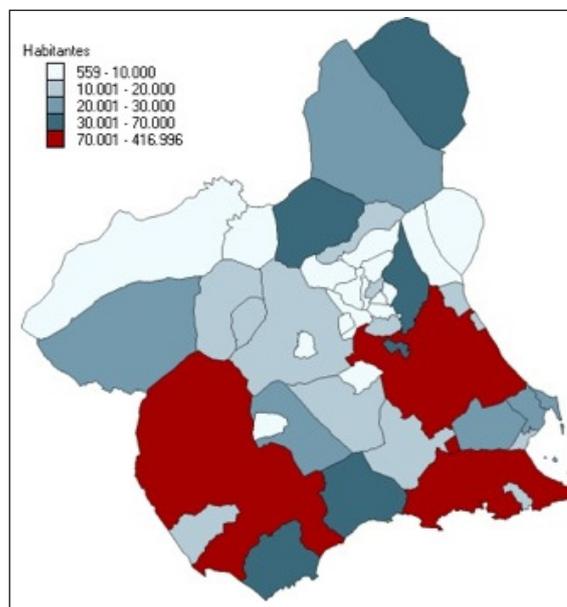
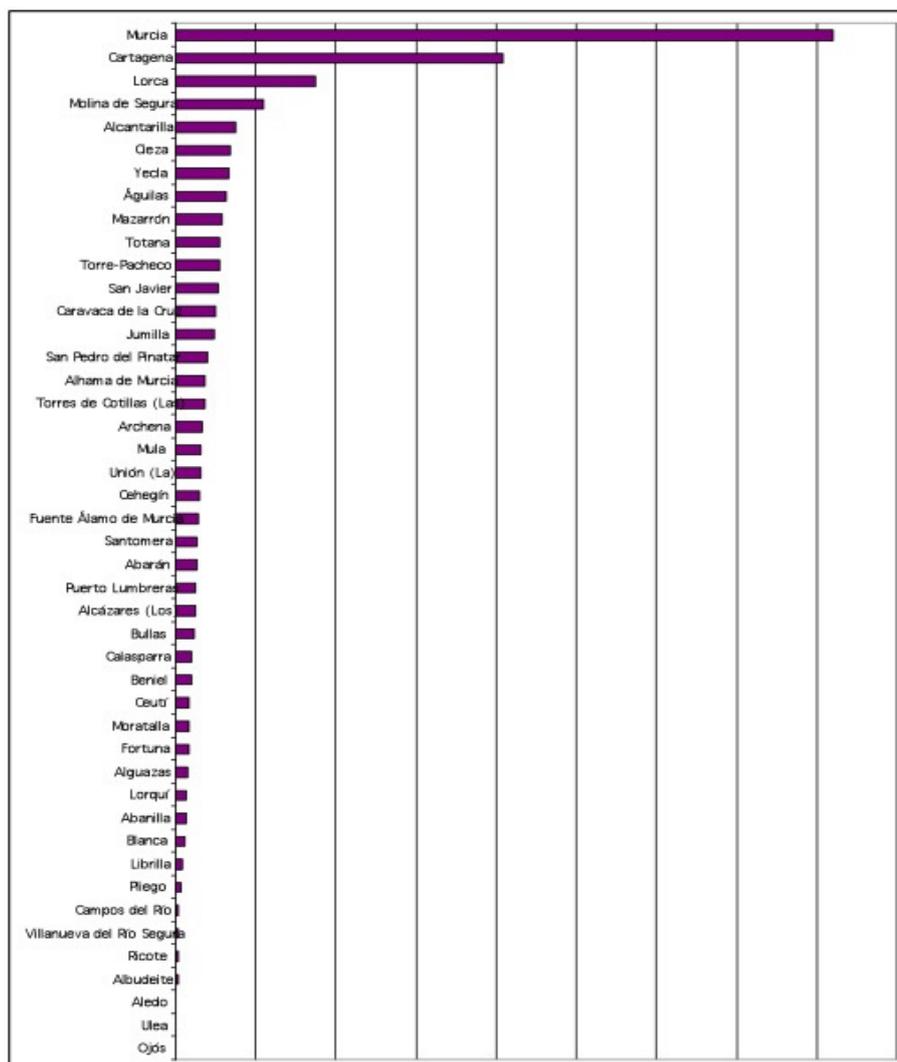


Figura 94. Orden descendente de riesgos que los municipios de la Región de Murcia presentan a la exposición de HexaBB, PentaBDE y OctaBDE, según el número de habitantes.





3.3. CONCLUSIONES GENERALES

De los dos criterios, el más correcto parece el segundo, es decir, el que asigna un mayor riesgo a los municipios con mayor número de habitantes. Puede ocurrir que municipios con una población media, como Alcantarilla (37439 habitantes) tenga una superficie mucho menor en proporción que otros municipios con mayor número de habitantes como Murcia (409810 habitantes). Esto hace que Alcantarilla tenga mayor densidad de población, y por consiguiente presenta mayor riesgo, según el primer criterio. Sin embargo, el número de hogares, y por tanto, el número de artículos que podrían contener las sustancias objeto de este estudio, es mayor en la ciudad de Murcia, en donde vive la mayoría de la población del municipio. Por este motivo parece más lógico aceptar el segundo criterio para la identificación de los municipios que presentan un mayor riesgo y en consecuencia, éstas serían:

Murcia > Cartagena > Lorca.



4. ESTUDIO DEL CICLO DE VIDA

Como ya se ha puesto de manifiesto reiteradas veces a lo largo del texto, el ciclo de vida de las sustancias objeto de estudio está fuertemente vinculado con el ciclo de vida del artículo del que forma parte.

Las etapas del ciclo de vida de los retardantes de llama en materiales plásticos, en general, son las siguientes:

- Etapa industrial:
 - Fabricación de los retardantes de llama en general
 - Fabricación del plástico
 - Transformación del plástico
- Etapa como artículo de consumo:
 - Durante la vida útil del artículo
- Etapa del final de la vida útil:
 - Disposición como residuo
 - Tratamiento como residuo.

A continuación se van a describir detalladamente cada una de las etapas listadas.

4.1. ETAPA INDUSTRIAL

4.1.1. FABRICACIÓN DE PBBs Y PBDES

La primera etapa en la fabricación del retardante de llama es la carga de los reactivos en el reactor. Este proceso ya se describió en el Apartado 1.1.3, donde se identificaron los reactivos de la reacción: bromo gas, óxido de bifenilo o bifenilo (según se produzca PBBs o PBDES) y el catalizador Friedel-Crafts. El proceso de carga del reactor se realiza desde los tanques de almacenamiento mediante bombas (en el caso de líquidos y gases) o por otros medios mecánicos (en el caso de sólidos).

Una vez se ha alcanzado el producto de reacción requerido, éste debe sufrir un proceso de transformación hasta alcanzar el producto final deseado. La primera etapa de transformación de la mezcla producto es la eliminación del bromo residual, que parará las posibles reacciones que pudieran seguir teniendo lugar. La mezcla sin bromo debe sufrir ahora un proceso de purificación que suele realizarse bien por destilación o por cristalización. Una vez se ha obtenido el producto puro este se almacena; y como etapa final se formula dentro de la forma comercial, que a excepción del PentaBDE, es forma de polvo blanco. (El PentaBDE se comercializó como líquido viscoso de color claro).

4.1.2. FABRICACIÓN Y TRANSFORMACIÓN DEL PLÁSTICO

En este Apartado se van a explicar los procesos de fabricación y transformación de los plásticos más importantes en relación con el uso de retardantes de llama bromados de la familia de los PBBs o PBDEs. Como ya se ha puesto de manifiesto en repetidas ocasiones a lo largo del documento, los PBBs y PBDEs se han utilizado principalmente como retardantes de llama en la formulación de poliestireno de alto impacto (HIPS), de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y en la producción de espuma de poliuretano flexible (Apartados 1.1.3.1 – 1.1.3.5).

4.1.2.1. FABRICACIÓN DE LA ESPUMA DE POLIURETANO

La espuma de poliuretano puede ser fabricada de dos formas, bien en bloque o bien moldeada.

Espuma de poliuretano en bloque

La mayoría de la espuma de poliuretano se fabrica en bloques. Este es un proceso continuo que produce un bloque de espuma rectangular, que después se cortará según la aplicación para la que se requiera. El proceso de producción de espuma en bloque consiste en una única etapa.

Las materias primas se introducen en una cámara de mezcla. Éstas incluyen isocianatos, polioles, agua, agentes espumantes, modificadores de la cadena y otros aditivos entre los que se encuentran los retardantes de llama. La cámara de mezcla deposita los materiales mezclados en un sistema cerrado de cintas transportadoras. A los pocos minutos de abandonar la cámara de mezcla empezarán a producirse las reacciones de espumación, creándose la espuma de poliuretano encima de la cinta transportadora. El túnel en el que está encapsulada la cinta transportadora tiene un sistema de ventilación para eliminar los gases que se desprenden en la reacción de producción. En 1 o 2 minutos la espuma alcanza una altura de unos 60 cm aproximadamente. En 10 o 15 minutos las reacciones de polimerización se habrán completado y la espuma ya se puede manejar y cortar.

La forma más habitual de cortar la espuma es mediante un sistema de sierras que se dispone por encima de la cinta transportadora. Una vez cortada la espuma se obtienen bloques rectangulares de esta. Los bloques deben permanecer almacenados aproximadamente 1 día, en lo que se denomina zona de curación, para asegurar que el proceso de espumación se complete con éxito. Después del curado de los bloques éstos se cortan según las especificaciones de los consumidores, que suelen ser los fabricantes de muebles.

Espuma de poliuretano moldeada

En el caso de la espuma moldeada las reacciones de polimerización ocurren en el interior de moldes que tienen la forma del producto final. Las espumas moldeadas se utilizan principalmente en la industria del automóvil para la fabricación del acolchado de los asientos, y también en el tapizado de muebles, embalaje o juguetes. El proceso consiste en una línea de producción circular con distintas etapas para los moldes.

Las materias primas incluidas (los polioles, isocianatos, agua, catalizadores y otros aditivos) se adicionan a una cámara de mezcla que se encuentra por encima de la línea de producción. Desde la cámara se introduce la cantidad necesaria de la mezcla dentro de los moldes, y éstos ahora son calentados con la finalidad de acelerar el proceso de espumación. El calentamiento puede tener lugar bien haciendo pasar los moldes por el interior de un horno o bien haciendo pasar agua caliente por tubos en contacto con los moldes. Una vez pasado el tiempo estimado de polimerización, los moldes se abren y se vacían. Los moldes vacíos siguen avanzando por la línea de proceso, en donde se acondicionan para poder ser utilizados de nuevo.

4.1.2.2. TRANSFORMADO DE LA ESPUMA DE POLIURETANO. FABRICACIÓN DE MUEBLES

En esta etapa del ciclo de vida del pentabromodifenil éter éste no se utiliza directamente, sino que ya está implementado dentro de la espuma que los fabricantes de muebles utilizan en el acolchado de sus productos.

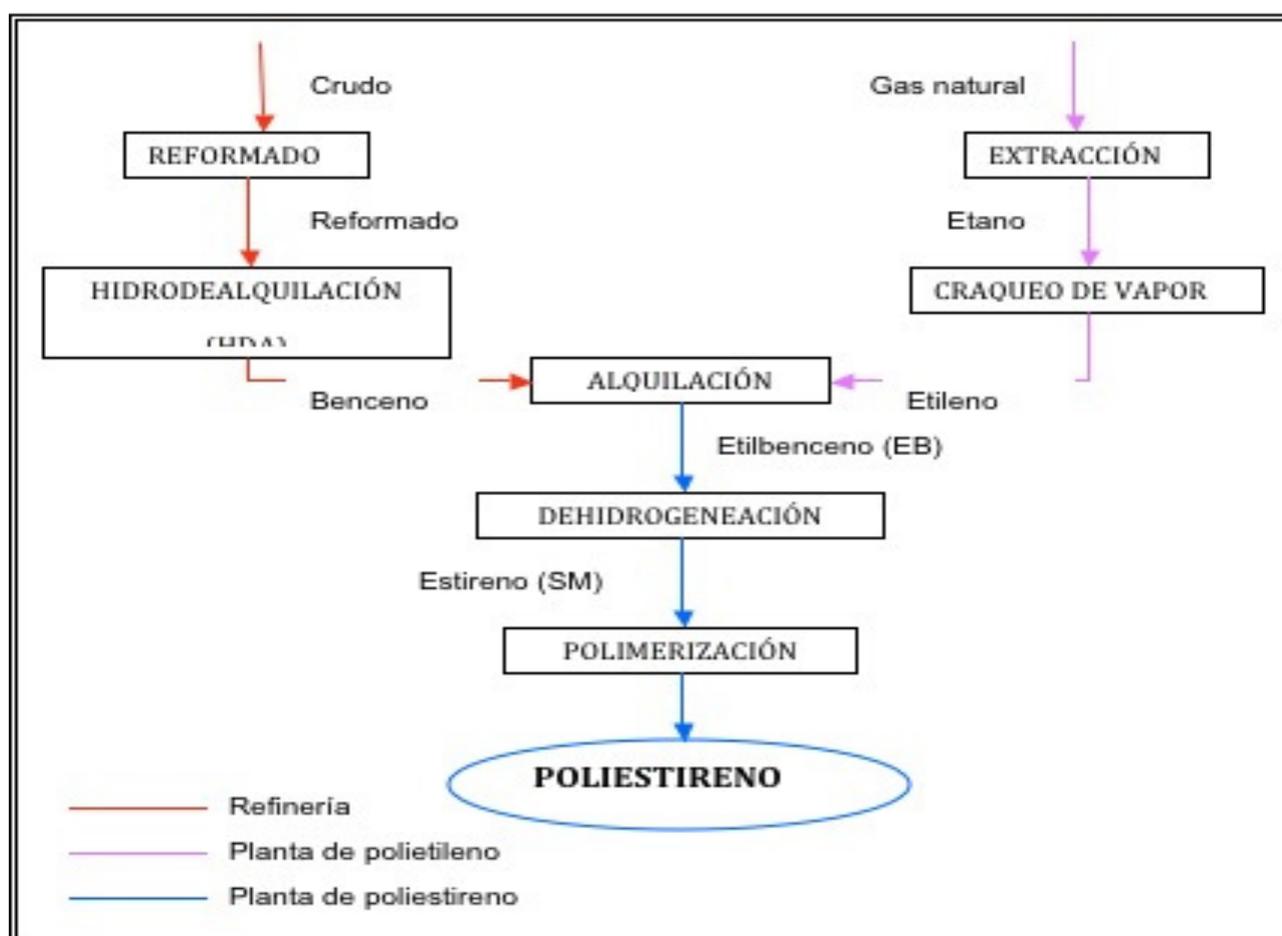
Los fabricantes de muebles reciben la espuma cortada en las especificaciones determinadas desde las instalaciones de fabricación de espuma de poliuretano. Esta espuma se recorta para implementarla finalmente en los artículos de mobiliario.

Las sobras de los recortes suelen utilizarse en el acolchamiento de moquetas o bien son tratadas como residuos.

4.1.3. FABRICACIÓN DE POLIESTIRENO

Una representación esquemática de las etapas que intervienen en la principal ruta de formación del monómero de estireno (SM), el precursor del PS, se muestra en la siguiente figura:

Figura 95. Esquema de la producción de poliestireno.

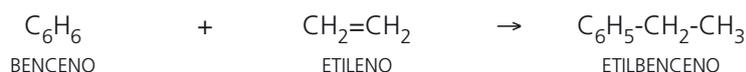


Tanto la producción de benceno como de etileno, para la alquilación y producción de Etilbenceno (EB) se producen fuera de la planta de fabricación de Poliestireno. El benceno suele obtenerse en la refinería, a partir de la corriente de reformado, de la que se extrae una mezcla de compuestos aromáticos (benceno, tolueno y xileno) que forman



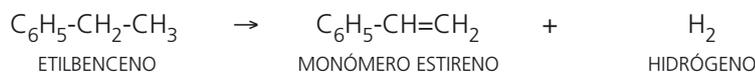
parte del producto refinado. Esta mezcla se separa en dos corrientes, una de benceno y otra de tolueno/xileno, que se convertirán en benceno adicional en el proceso de Hidrodealquilación (HDA). La corriente de benceno se purifica para su uso en la unidad de producción de EB. El etileno, en cambio, se produce por craqueo de etano en las plantas de producción de etileno.

Como puede observarse en el esquema, la siguiente etapa es la producción del Etilbenceno. El EB es el precursor del monómero de estireno (SM) y se obtiene por la alquilación de benceno con etileno. La ecuación química de la reacción es la siguiente:



Esta reacción puede ocurrir tanto en la fase líquida a temperatura moderada y presión atmosférica usando tricloruro de aluminio como catalizador (continuamente añadido), o en fase vapor utilizando un lecho fijo de zeolitas como catalizador. El primero de los métodos es la ruta tradicional, pero presenta el problema, entre otros, de la alta corrosividad del ácido clorhídrico obtenido como subproducto de reacción del tricloruro de aluminio con agua. Por tanto deben tomarse las medidas oportunas para minimizar el efecto de la corrosión. El proceso catalizado por el lecho fijo de zeolitas sólo necesita llenarse o reemplazarse según el ritmo de operación planteada y es la tecnología elegida por las nuevas plantas de construcción. El EB debe purificarse hasta concentraciones del 99% para alimentarse a la unidad de producción SM.

La etapa que sigue a la fabricación del EB es la producción del monómero de estireno (SM). El proceso más extendido usado para producir SM se basa en la deshidrogenación de EB a alta temperatura y en presencia de un catalizador. La reacción química sería:



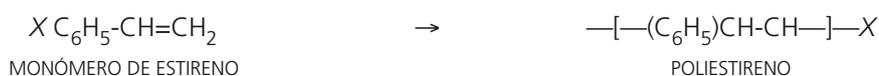
En la mayoría de los casos el catalizador es un óxido de hierro soportado en un sustrato inerte en forma de polvo. El catalizador es un lecho fijo, y suele reemplazarse en intervalos de 2 o 3 años. En las condiciones del proceso también se producen benceno y tolueno como subproductos. El benceno se recicla en la unidad de producción de EB y el tolueno se vende o se recicla a la unidad de hidrodealquilación (HDA) para convertirlo de nuevo en benceno.

Otro proceso que se utiliza también engloba la coproducción con óxido de propileno (PO), y se conoce por los nombres SM/PO ó POSM. En este proceso el EB se oxida a hidroperóxido de etilbenceno, que reacciona con propileno para dar PO y metilfenilcarbinol. El metilfenilcarbinol se deshidrata y se obtiene SM.

El SM se utiliza exclusivamente (> 94%) como materia prima para la producción de una gran variedad homopolímeros (PS) y copolímeros (ABS, S/B, SAN, etc.).

PRODUCCIÓN DE PS

El SM es el precursor intermedio para todas las formas de PS. La reacción de polimerización se representa de la siguiente forma:



Existen tres tipos de poliestireno comerciales, el PS Cristal, el PS de alto impacto y el PS expandible. En estos tres tipos, la estructura molecular es astática (desordenada), es decir, los grupos fenilos están situados aleatoriamente en cualquier sitio de la cadena polimérica. La polimerización se efectúa por un mecanismo de radical libre, y puede ser iniciada solamente con calor, o por calor en presencia de un dador de radicales libres como el peróxido de benzoil para más efectividad. La polimerización de SM es una reacción fuertemente exotérmica, y las propiedades finales de los polímeros se

consiguen mediante el control de la concentración de catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción.

Tradicionalmente el PS se producía en discontinuo mediante la polimerización de SM suspendido en agua. Mediante el control de la agitación y la suspensión se conseguía el tamaño de gota deseado, y con el ciclo de calor y el catalizador se controlaban el peso molecular y la distribución, que se traducen directamente en las propiedades del polímero. Las gotas resultantes se convierten, por extrusión, en pellets. En esta etapa las propiedades del poliestireno están fuertemente influenciadas por la incorporación de aditivos, como estabilizadores UV, agentes antiestáticos, retardantes de llama, etc. El polímero se extruye en la forma en la que vaya a ser transportado o vendido.

Aunque todavía se produce el PS como se describe anteriormente, hay un incremento en la tendencia de una polimerización total continua, con una serie de recipientes de reacción agitados, y zonas de intercambio de calor para controlar la temperatura de la reacción. El polímero caliente resultante se alimenta al extrusor donde se añaden los aditivos (retardantes de llama), y se le da la forma deseada para el transporte o venta del mismo.

De los tres tipos de PS comerciales existentes, el uso de retardantes de llama bromados se asocia principalmente con el de alto impacto.

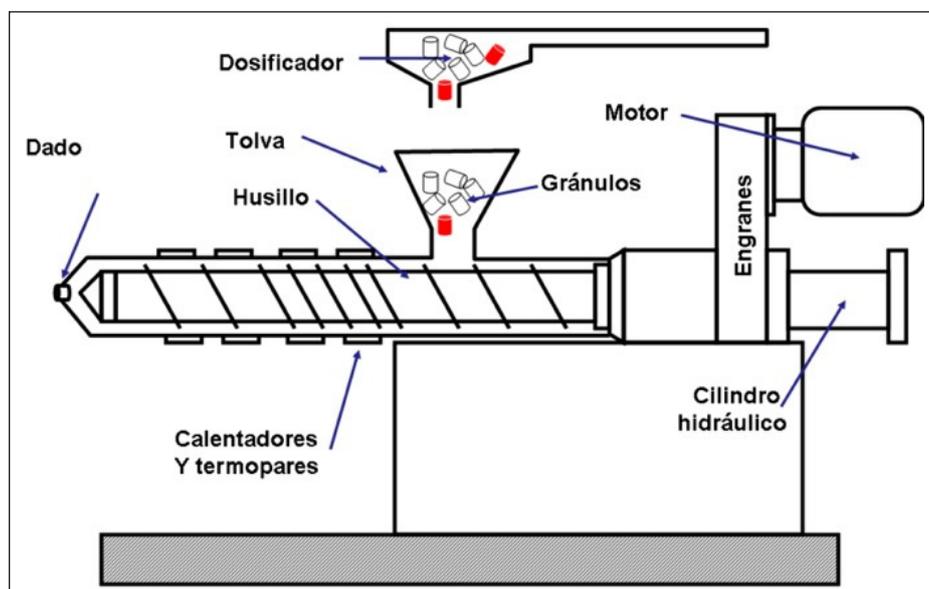
El PS de alto impacto se produce por adición de pequeñas proporciones de polibutadieno (elastómero) en concentraciones entre el 6-12% en peso. El elastómero se disuelve en el SM y se sigue el mismo proceso continuo en la polimerización descrito anteriormente.

Solamente con el nombre se entiende que este plástico es más resistente al impacto que el resto de PS, y de hecho compite en algunas aplicaciones con el polietileno y el polipropileno. Se utiliza en electrodomésticos y carcasas de aparatos electrónicos principalmente.

4.1.3.1. PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE PS

El proceso de transformado de PS es el proceso por el cual los pellets de polímero, que ya contienen todos los aditivos, se alimentan a una extrusora (ver Figura 92 , abajo) en donde se refunde el poliestireno por acción de la temperatura, la presión y la fuerza de cizallarura con la ayuda de un tornillo sinfín que empuja el polímero líquido hacia una boquilla o dado con la forma final que se desea que adquiera el artículo.

Figura 92. Esquema de un extrusor



4.1.4. PRODUCCIÓN DE ABS

El proceso de producción del ABS es idéntico a del PS, sólo que en vez polimerizar el estireno en agua se hace en polibutadieno lineal. En un proceso posterior, y con el objetivo de mejorar las propiedades del polímero se añade el acrilonitrilo. Una vez polimerizada la mezcla se añaden los aditivos (retardantes de llamas entre otros) que se mezclan con la corriente líquida y caliente antes de la extrusión, como ocurría con el PS. En la extrusora se fabrican los pellets del tamaño que se desee.

4.1.4.1. TRANSFORMACIÓN DE ABS

La técnica de transformación de PS y ABS es la misma, de hecho se utilizan los mismos equipos para conseguirlo. La diferencia entre los procesos de extrusión de estos materiales radica en las condiciones en las que se lleva a cabo, es decir, la temperatura, la velocidad del tornillo, la presión, etc.; que será distinta según se trate de un polímero u otro.

4.2. ETAPA DE LAS SUSTANCIAS COMO PARTE DEL ARTÍCULO EN SU VIDA ÚTIL

En esta etapa los retardantes de llama se encuentran en las partes plásticas de los artículos terminados. Esta etapa engloba las siguientes fases del artículo:

- Almacenamiento del artículo acabado en la fábrica
- Puesta a la venta del artículo
- Adquisición del artículo por parte del consumidor
- Obra y servicio del artículo.

Se estima una duración de 10 años para todas estas fases, es decir, para toda la etapa de la vida útil.

4.3. ETAPA DEL FINAL DE LA VIDA ÚTIL

Esta etapa engloba las fases que van desde que el artículo deja de ser útil y se dispone como residuo en el medio ambiente, hasta que es tratado como tal. Ambas fases se explican más detalladamente a continuación.

4.3.1. DISPOSICIÓN DEL ARTÍCULO COMO RESIDUO

En el momento en el que el artículo deja de prestar servicio pasa a considerarse un residuo. La disposición como residuo de estos artículos se hace por parte del consumidor. El consumidor deposita el artículo en un punto de recogida de basuras dispuesto por el ayuntamiento del municipio. El artículo permanece unos días en ese punto (más o menos tiempo según el programa de gestión y los medios de cada ayuntamiento) y después es recogido por el servicio municipal dispuesto a tal efecto. El artículo se almacena al aire libre, junto con otros residuos hasta que reciba un tratamiento.

Una variante de esta etapa es el abandono de este artículo en un vertedero incontrolado. Con respecto al peligro



para el medio ambiente que supone los retardantes de llama bromados, esta forma de disposición como residuo parece la más peligrosa.

4.3.2. TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS

Este tipo de residuos, considerados no peligrosos, son tratados de la forma convencional. Las formas habituales de tratar estos residuos son el enterramiento en vertedero o la incineración.

Enterramiento en vertedero

Los residuos que contienen retardantes de llama bromados, junto con otros residuos, se trituran y se mezclan con tierra para luego disponer la mezcla en una zona previamente impermeabilizada. Después, todo esto se cubre con tierra quedando los residuos confinados e impermeabilizados.

Incineración

En este tipo de tratamiento los artículos se llevan desde la zona de almacenamiento hasta la planta incineradora donde son quemados, perdiendo entonces todos los materiales la identidad como sustancia.

5.- DETERMINACIÓN DE LAS VÍAS DE CONTAMINACIÓN A LAS PERSONAS DE PBBs Y PBDEs

La exposición de las personas, y en general del medio ambiente, está íntimamente relacionada con las diferentes etapas del ciclo de vida de las sustancias. En este apartado del documento se van a señalar cuáles son las situaciones posibles de emisión y en qué grado éstas afectan a las personas. Por tanto, la estructura de este apartado es similar al anterior, correspondiente al ciclo de vida.

5.1. ETAPA INDUSTRIAL

5.1.1. FABRICACIÓN DE PBBs Y PBDEs

Las emisiones que son probables de ocurrir durante la fabricación de PBBs y PBDEs se pueden agrupar en:

- Emisiones al aire
- Emisiones líquidas
- Emisiones sólidas

Es posible que se produzcan emisiones al aire desde los distintos equipos que forman parte de la línea de producción, como el reactor, la columna de destilación, evaporador o cristizador y durante el almacenamiento temporal del producto. Las emisiones al aire que se producen desde el reactor, la columna o la zona de almacenamiento se espera que sean emisiones gaseosas, sin embargo, las emisiones desde el cristizador o en la zona de almacenamiento serán en forma de polvo. Debido a la baja presión de vapor de este tipo de sustancias, se espera que las emisiones de tipo gaseoso sean muy pequeñas, sin embargo las emisiones desde el cristizador y el almacén pueden llegar a ser importantes. Parte de estas emisiones permanecerán en estado gaseoso, pero la gran mayoría del polvo emitido se depositará dentro de la planta. Las partículas de polvo depositadas pueden tener, principalmente, dos destinos, el primero es la corriente de aguas residuales de la planta, y el segundo es en vertederos, tratados como residuos peligrosos.

Se espera que se produzcan emisiones líquidas en diversas situaciones, como por ejemplo, en la toma de muestras desde el reactor, en la evacuación del residuo de la columna de destilación o durante la limpieza de los equipos. Parte de esta emisión líquida se evaporará y otra llegará hasta la línea de aguas residuales de la planta. La parte evaporada será muy pequeña debido a la baja presión de vapor de estos compuestos.

Por último, las emisiones de sólidos que contengan PentaBDE podrían producirse durante el muestreo de los equipos o bien durante la evacuación de filtros gastados, ya que ambos tienen residuos sólidos adheridos. Este sólido contaminado debe tratarse como un residuo peligroso y no suelen producirse emisiones derivadas de él.

Teniendo en cuenta las situaciones arriba descritas, se estima que las emisiones que se producirían de las sustancias objeto de estudio en las plantas de producción son:

Tabla 69. Emisiones estimadas de PBBs y PBDEs en las plantas de producción de los mismos.

PRODUCTO	TIPO DE EMISIÓN	CANTIDAD EMITIDA	REFERENCIA
PBBs	Aire	1.1 kg/tonelada producto	EHC 152 (IPCS, 1994)
	Agua residual	4.6 µg/kg de producto	
	Residuo sólido	50 g/kg de producto	
PentaBDE	Aire	0 – 5·10 ⁻⁴ mg/tonelada	UE 2000
	Agua residual	3·10 ⁻³ – 0.5 kg/tonelada	
	Residuo sólido	—	
OctaBDE	Aire	1.8·10 ⁻³ mg/tonelada	UE 2000
	Agua residual	0.5 – 3 kg/tonelada	
	Residuo sólido	12 kg/tonelada	
DecaBDE	Aire	1.1·10 ⁻⁵ mg/tonelada	UE 2004
	Agua residual	0.5 – 3 kg/tonelada	
	Residuo sólido	—	

La afección de las personas por estas emisiones es de dos tipos, directa o indirecta. En el caso de la exposición directa se trata de un caso de exposición en el trabajo u ocupacional. La exposición indirecta es debida a las emisiones al medio ambiente de estos compuestos.

La exposición ocupacional puede ser de tres tipos, a saber, por inhalación, por la piel y por ingestión. La exposición por inhalación se dará cuando el trabajador inhale los gases procedentes de las fugas de los equipos o el polvo en las cercanías del cristizador y el almacén. La exposición por contacto con la piel se dará principalmente en situaciones que conlleven la emisión de un líquido. La exposición por ingestión suele ser de tipo voluntario y ocurre principalmente cuando los operarios ingieren líquidos o comidas contaminados por las emisiones ocurridas en la planta. La exposición ocupacional en este tipo de plantas es difícil de estimar y dependerá de las medidas de seguridad de la planta; así el uso de mascarillas y ropa de trabajo apropiada disminuirá en gran medida la exposición por inhalación y por contacto con la piel, y la habilitación de una comedor lo suficientemente separado y aislado de la zona de producción reducirá el riesgo de exposición por ingestión.

La afección indirecta de las personas está relacionada con las emisiones de la planta al aire y a las aguas residuales. En la siguiente valoración del riesgo se despreciarán las cantidades emitidas al aire y sólo se tendrán en cuenta las cantidades presentes en la corriente de aguas residuales. Esta corriente se trata en la estación depuradora y se estima que se eliminará el 90.89% del PentaBDE total presente en la corriente de entrada. El resto estará presente en el efluente de salida de la planta, asociado a la fracción particulada. De la cantidad eliminada en la planta, se estima que el 90.7% queda adsorbido en el lodo, por tanto la gestión del lodo será la que determine el grado de exposición de las personas. Si este lodo se utiliza como fertilizante del suelo con fines agrícolas, es posible la incorporación de los retardantes de llama a la cadena trófica.

5.1.2. FABRICACIÓN Y TRANSFORMACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

5.1.2.1. FABRICACIÓN DE LA ESPUMA DE POLIURETANO

Las principales fuentes de emisión durante la fabricación de la espuma de poliuretano flexible están asociadas con:



- El manejo del PentaBDE al mezclarlo con otras materias primas (recordar que el PentaBDE queda formulado en un líquido viscoso).
- Volatilización desde la espuma cuando esta se encuentra a elevadas temperaturas (curado de los bloques o espuma moldeada).
- Lavado de los equipos.

Las cantidades de emisión estimadas en este tipo de fábricas son:

Tabla 70. Emisiones de PentaBDE estimadas durante la fabricación de la espuma de poliuretano.

Cantidad de PentaBDE al aire	0.5 kg / tonelada de PentaBDE
Cantidad de PentaBDE al agua residual	0.6 kg / tonelada de PentaBDE

Al igual que en el caso de la fabricación del PentaBDE, se deben diferenciar dos tipos de exposición debidos a las emisiones en las plantas de producción de espuma de poliuretano:

- **Exposición ocupacional.** Las principales situaciones de exposición por parte de los trabajadores, se producen por la inhalación de los gases procedentes del curado de la espuma y por el contacto con la espuma durante el transporte y el corte de los bloques. Debido a que la mezcla del pentabromodifenil éter con las otras materias primas se realiza de forma automática en la cámara de mezcla no se ha incluido este proceso como una vía de exposición ocupacional, ya que el trabajador no entra en contacto con la sustancia.

- **Exposición indirecta.** Al igual que en el caso de la fabricación de PentaBDE, existe una exposición indirecta debido a las emisiones de PentaBDE al medio ambiente. Para las emisiones realizadas al agua residual, las conclusiones que se obtienen son las mismas que en el caso de la fabricación de PentaBDE, en cambio en la producción de espuma de poliuretano las emisiones al aire no son despreciables. Debido a la baja presión de vapor y la baja solubilidad en agua de la sustancia, el pentaBDE emitido al aire pasará a otros compartimentos ambientales, principalmente suelo y sedimentos. El problema para los humanos de la presencia del PentaBDE en suelos ya se ha descrito, no así el problema que crea la presencia de estos compuestos en los sedimentos. Básicamente el problema que se plantea es el mismo, el PentaBDE, por un proceso de bioacumulación, puede pasar de los sedimentos a los animales acuáticos presentes en la zona contaminada y estos pueden estar incluidos en la cadena trófica humana.

5.1.2.1.1. Transformación de la espuma. Fabricación del mueble

Las pérdidas de PentaBDE relacionadas en esta etapa del ciclo de vida están asociadas con los restos de espuma de poliuretano que no son aprovechados en la fabricación del mueble. Estos restos se suelen reciclar para su uso en el acolchamiento de moquetas. La fabricación del mueble es un proceso seco, así que no se esperan emisiones a las aguas residuales ni tampoco al suelo. Las emisiones por tanto en esta fase de la etapa industrial se pueden considerar despreciables en comparación con las presentes durante la fabricación del PentaBDE y la espuma flexible de poliuretano.

Aún así, existe exposición ocupacional debido a que los trabajadores están en contacto con la espuma tratada durante los procesos de corte de la espuma y ensamblaje en el artículo. El tipo de exposición será por inhalación (polvo derivado del corte de la espuma) y por contacto con la piel, que como en casos anteriores puede verse reducida tomando las medidas de seguridad oportunas.

5.1.2.2. FABRICACIÓN DE PS DE ALTO IMPACTO

En relación con la emisión de DecaBDE, la Valoración de Riesgo del DecaBDE de la UE identifica tres etapas en el proceso de producción del artículo de PS de alto impacto en el que se espera que se produzcan emisiones de DecaBDE. Estas etapas son:

- durante el manejo de las materias primas,
- durante la fabricación del pellet, y
- durante el transformado del plástico.

En los apartados sucesivos se explican más detalladamente las emisiones producidas en cada una de las etapas.

Emisiones durante el manejo de las materias primas.

Recordando que la forma comercial del DecaBDE era de polvo blanco, en la valoración de riesgos de la UE se estima que la pérdida en forma de polvo durante el manejo de la materia prima es aproximadamente 1.6% de las partículas con un tamaño menor de 40 μm . Estas pérdidas irían inicialmente a la atmósfera, pero se espera que el polvo se deposite rápidamente dentro de la instalación y entonces las pérdidas serán principalmente residuos sólidos, los cuales pueden ser reciclados o eliminados, o terminar en la corriente de aguas residuales debido a la limpieza del suelo y los equipos.

El valor de emisión de 1.6% está formado por tres componentes. En primer lugar se asume que las sustancias se manejan en sacos o bolsas y pueden existir pérdidas debido al desgaste o el deterioro de los embalajes. Esta pérdida se ha estimado en 0.1%, independientemente del tamaño de partícula. En segundo lugar se asume que existen problemas de flujo debido a fuerzas de atracción entre las partículas individuales. Se ha demostrado que estas fuerzas podrían ser significativas en el caso de partículas con agua adsorbida con tamaños de partícula inferiores a 50 μm , para partículas secas que al menos son dos órdenes de magnitud inferiores. La experimentación ha demostrado que los efectos de aglomeración se hacen significativos en partículas con tamaños < 40 μm y aquellas que no se eliminaron completamente del de la bolsa. A las pérdidas por aglomeración, en el peor de los casos de emisión se le asigna un 1%. La tercera contribución es la emisión debido a la generación de polvo. Se estima un 0.5% de las partículas menores de 40 μm .

Emisiones durante la producción del pellet polimérico

La etapa de producción del poliestireno también se señala como una fuente susceptible de generación de polvo, aunque parece que estas emisiones son mucho menores que en la etapa de manejo de materias primas anterior. Las pérdidas ocurren principalmente en la etapa de mezclado de los aditivos con el PS líquido caliente. El hecho de que esta operación se lleve a cabo en un lugar cerrado permite recuperar el material para su reciclaje. Las emisiones en esta etapa se estiman un 0.05% de las partículas con tamaño < 40 μm . Las emisiones de polvo se producen inicialmente a la atmósfera, pero al igual que ocurría en la etapa anterior se depositan en el interior de la planta, pasando a ser residuos sólidos o bien llegar a la corriente de aguas residuales. Debido a la alta temperatura del proceso habrá una emisión extra de DecaBDE debido a la volatilidad de la sustancia. Esta emisión se contabiliza como 0.01% del total, por lo que la emisión total en esta fase el 0.06%.

En ningún momento los operarios de la planta están en contacto directo con el producto ya que las plantas de producción de polímeros están altamente automatizadas, por lo que la exposición ocupacional a DecaBDE es inhalación e ingestión, y despreciable por contacto con la piel.

En el caso de exposición indirecta, todo lo explicado en el apartado anterior en relación con el PentaBDE y la producción de espuma de poliuretano es aplicable para la producción de PS y las emisiones de DecaBDE.

5.1.2.2.1. TRANSFORMACIÓN DE PS

Las emisiones durante la transformación se estiman en un 0.01% del DecaBDE presente en el PS extruido, o menores cuando se utiliza un sistema cerrado. Estas emisiones serán inicialmente a la atmósfera, debido a la volatilidad del compuesto y a la elevada temperatura utilizada en el proceso, pero debido a sus características físico – químicas se espera que se asocie con la fracción particulada del aire, y sea en esta fase en la que se produzca el reparto medioambiental.

La principal exposición ocupacional en este tipo de instalaciones es por inhalación de los vapores generados en la extrusión. Con respecto a la exposición indirecta, lo explicado en apartados anteriores es aplicable en esta fase.

5.1.2.3. FABRICACIÓN Y TRANSFORMACIÓN DE ABS

Todo lo expuesto para el DecaBDE y la fabricación y transformación del PS es aplicable para el OctaBDE en la fabricación y transformación de ABS.

5.2. DURANTE LA VIDA ÚTIL DEL ARTÍCULO

Como se adelantó en la Sección 2, las emisiones en esta etapa del ciclo de vida son al aire principalmente. Debido a que las sustancias presentan una baja presión de vapor, se espera que las emisiones sean pequeñas, pero ésta se prolongará durante todo el periodo de vida útil del artículo, alcanzando entonces valores considerables.

Se desestiman las emisiones a directas a otros compartimentos medioambientales debido a que los artículos donde se encuentran las partes plásticas que contienen PBBs y PBDEs (muebles, automóviles, colchones, TVs, ordenadores y otros aparatos eléctricos y electrónicos) no suelen estar en contacto directo con estos medios. En el caso de los muebles, en general artículos que contienen espuma de poliuretano flexible, suelen estar cubiertos por un tapizado que la protege del agua. Además parece poco probable que en este tipo de artículos se llegue a lavar la espuma en alguna ocasión. Para aparatos eléctricos y electrónicos el contacto con agua parece también poco probable, ya que esto supondría, en la mayoría de los casos, la avería de los aparatos.

Sin embargo, debido a la baja presión y alta k_{ow} de los retardantes de llama bromados se espera que la cantidad emitida desde el artículo en su vida útil se encuentre asociada con la fracción particulada del aire, es decir, con el polvo. Este polvo suele acumularse en los hogares y lugares de trabajo, en los que se encuentran principalmente estos artículos, y se elimina durante la limpieza, pasando así a la corriente de aguas residuales.

La cantidad de la sustancia emitida a la atmósfera en todo el periodo de la vida útil del artículo, es función de la presión de vapor de la sustancia y de los años de vida útil del mismo, que se estima de 10 años para todos ellos. La *Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos* en la realización de las valoraciones de riesgo de las sustancias existentes utiliza la siguiente fórmula para estimar la cantidad emitida de aditivos desde matrices plásticas (para más detalle consultar el Apartado 2.1.2.1):

$$\text{Porcentaje perdido debido a la volatilización} = 1.1 \cdot 10^6 \cdot P \cdot N (\%) (1)$$

En base a la ecuación anterior, la cantidad emitida de las sustancias objeto del inventario son:

Tabla 71. Cantidad emitida estimada de las sustancias en los artículos acabados

Producto	% del total emitido durante todo la vida útil
HexaBB	0.57
PentaBDE	3.9
OctaBDE	0.54
DecaBDE	0.38

La principal vía de contaminación directa de las personas durante esta etapa es por la inhalación del polvo de los hogares, que contienen PentaBDE así como demuestran los estudios realizados por *Karlsson y col. (2006)*. Las emisiones que escapan del hogar y pasan al medio ambiente se reparten en los distintos compartimentos ambientales, como se explicó en la Sección 2 del presente documento. Derivado de este reparto existe un riesgo de exposición de las personas, sobre todo a través de la dieta, por la introducción de esta sustancia en la cadena trófica.

5.3. ETAPA DEL FINAL DE LA VIDA ÚTIL

5.3.1. DISPOSICIÓN DEL ARTÍCULO COMO RESIDUO

En este apartado se consideran las emisiones realizadas al medio ambiente cuando el artículo pasa a ser un residuo. En las fases enumeradas para esta etapa en el Apartado 4.3 los artículos están sometidos a condiciones climatológicas más adversas que las soportadas en el hogar. En el caso de los artículos hechos con espuma de poliuretano, el tapizado protector se deteriora y esta se moja debido al agua de lluvia. Para el caso de aparatos eléctricos y electrónicos al abandonar los artículos a la intemperie quedan expuestos al agua de lluvia y a temperaturas superiores que en el hogar.

Se estima que la cantidad total emitida durante esta etapa es el 2% del retardante de llama que había presente en el momento en el que el artículo se abandona como residuo y se reparte entre los compartimentos ambientales como sigue (*ECB*):

Tabla 72. Cantidad emitida estimada de las sustancias objeto de estudio en la fase de disposición del artículo como residuo

Cantidad total emitida	2% del disponible
Cantidad al suelo industrial-urbano	75% del emitido
Cantidad al aire	0.1% del emitido
Cantidad al agua superficial (sedimentos)	24.9% del emitido

Las cantidades de emisión recogidas en la tabla anterior son las asignadas en las valoraciones de riesgos de la UE y en estos mismos documentos se explica que podrían estar sobreestimadas.

Ninguna de estas emisiones afecta directamente a las personas, sino que su reparto en los compartimentos ambientales y la posterior entrada en la cadena trófica es la principal vía de contaminación de los humanos.

5.3.2. TRATAMIENTO COMO RESIDUO

ENTERRAMIENTO EN VERTEDEROS

No se tienen datos sobre las emisiones en los vertederos, pero parece poco probable que éstas se produzcan. La emisión al aire de las sustancias es prácticamente imposible teniendo en cuenta que se encuentran confinadas en una matriz sólida cubierta por una capa de tierra. La presencia en los lixiviados del vertedero también es poco probable, ya que estas sustancias son muy poco solubles en agua y estarán asociadas, por tanto, a la materia sólida del vertedero, la cual, según los sistemas de drenaje utilizados en los vertederos, no llega a los lixiviados.

INCINERACIÓN

Durante el proceso de incineración del residuo los PBBs y PBDEs perderán su identidad como sustancia, por tanto, las emisiones en esta etapa no se pueden caracterizar. La incineración de este tipo de artículos puede derivar en la emisión de dioxinas y furanos. La emisión de dioxinas y furanos debido a la incineración de materiales plásticos se caracterizó ampliamente en el inventario realizado con anterioridad para los 12 COPs del Convenio de Estocolmo.

5.4. CONCLUSIONES

Aceptando que en la Región de Murcia ni se fabrica ni se utiliza HexaBB, PentaBDE, OctaBDE y DecaBDE en procesos industriales, y por tanto no hay exposición ocupacional, la principal vía de contaminación de las personas es a través de la dieta debido a la entrada de las sustancias en la cadena trófica y por la inhalación del polvo de los hogares.

Bocio y col (2004) estimaron la cantidad ingerida de polibromodifenil éteres (PBDEs) a través de la dieta, analizando la cantidad de éstos que contenían algunos alimentos seleccionados en el mercado de Cataluña. Este estudio puede ser aplicable a la Región de Murcia debido a que las costumbres alimentarias de ambas zonas son parecidas (dieta mediterránea). **La cantidad ingerida a través de la dieta**, calculada para una persona de 70 kg, **es 97.3 ng de PBDEs al día**. Entre el total de los PBDEs analizados, predominaban los homólogos de tetra, penta y hexa-BDE que son los componentes de la mezcla PentaBDE utilizada en la fabricación de la espuma de poliuretano flexible. La mayor concentración de PBDEs se encontró en las grasas y aceites, como puede observarse en la siguiente tabla-resumen del estudio:

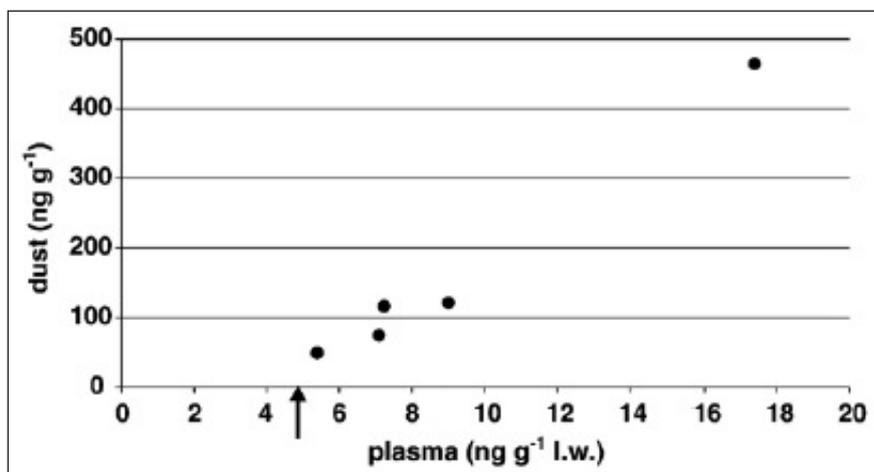
Tabla 73. Resumen de los resultados obtenidos por Bocio y col (2004) sobre la estimación de la cantidad de PBDE ingerida a través de la dieta.

Grupo alimentos	Consumo diario (g)	PBDEs ingeridos (ng/ día)
Vegetales	226 (15.7)	1.8 (1.2)
Tubérculos	74 (5.1)	0.6
Fruta	239 (16.6)	1.4
Legumbres	24 (1.7)	0.3 (0.05)
Cereales	206 (14.3)	7.4
Pescados y moluscos	92 (6.4)	30.7 (29.9)
Carne y derivados	185 (12.8)	20.2 (18.9)
Huevos	34 (2.4)	2.2 (2.0)
Leche	217 (15.0)	3.7 (2.9)
Grasas y aceites	106 (7.3)	5.1 (3.6)
Otros productos	41 (2.8)	24.1 (23.3)
Total ingerido	144 (100)	97.3 (81.9)

Al no conocerse todavía cuáles son los efectos de estas sustancias para los humanos, no se puede evaluar cuál es el riesgo que existe a través de la dieta.

También existen estudios que demuestran la presencia de PBDEs en hogares españoles (*Greenpeace 2003*, Apartado 1.4.2.2.1.1.2). En relación a la exposición de los humanos a los PBDEs por inhalación del polvo de hogares *Karlsson y col. (2006)* realizaron un estudio sobre la presencia de PBDEs en 5 hogares de Suecia y en el plasma sanguíneo de las personas que vivían en esas casas. Para la suma de congéneres de BDE#28, #47, #100, #99, #154 y #153 (componentes mayoritarios de la mezcla PentaBDE) se encontró una correlación positiva entre las concentraciones detectadas en el plasma y las detectadas en el polvo de los hogares como puede observarse en el siguiente gráfico:

Figura 97. Relación entre las concentraciones en el polvo de los hogares y el plasma de las personas que viven en él de los congéneres BDE#28, #47, #100, #99, #154 y #153



Cuando la concentración en el polvo de hogares tiende a cero la intercepción con el eje de ordenadas es positivo, lo que podría indicar que existe otra fuente adicional de exposición. Esta fuente podría ser a través de la dieta, como demostraron *Bocio y col (2004)*.

El resto de congéneres analizados en el estudio (BDE#183, #197#204, #196, #207, #206, #209) también se detectaron tanto en el plasma como en el polvo de los hogares, pero no se encontró ninguna relación entre ambas concentraciones.

6. PLAN DE VIGILANCIA Y CONTROL PARA LAS SUSTANCIAS EN LA REGIÓN DE MURCIA

Como se puede comprobar, analizando los estudios relacionados con la detección en el medio ambiente y la biota de PBDEs, la tendencia de éstos, al contrario de lo que sucede con otros COPs, es en aumento o muy ligero descenso. Si comparamos con otros COPs, las medidas de prevención y reducción aplicadas a los PBBs y PBDEs son muy escasas.

Según la estimación realizada en este documento, todavía quedan cantidades considerables de PentaBDE y OctaBDE producidos en el pasado confinadas en artículos que todavía están en su vida útil. En el caso del DecaBDE, todavía hoy se sigue utilizando este compuesto para la fabricación de material electrónico y textil principalmente. Desde estos artículos se produce la principal emisión.

Ya que la identificación y eliminación de todos los focos de emisión, es decir, de todos los artículos que contienen PBDEs y PBBs, parece humana y económicamente inviable; las directrices del presente Plan de Vigilancia y Control propuesto se centran en la elección y análisis de indicadores ambientales.

Con referencia al conocimiento y control de la emisión de PBDEs y PBBs la concentración en el polvo de los hogares parece el indicador medioambiental más representativo. En el estudio llevado a cabo por *Greenpeace (2003)* en el polvo de hogares europeos se detectaron PBDEs en todas las muestras analizadas. Como se ha señalado en repetidas ocasiones en el presente documento, la principal emisión en zonas en las que no se utilizan estas sustancias con fines industriales es la emisión desde los artículos acabados. Debido a las propiedades físico químicas de los compuestos, parece probable que estos contaminantes se encuentren asociados a la fase particulada del aire, que en caso de interiores es la fracción denominada polvo. Este indicador, además de suministrar información de la emisión de las sustancias, supone una medida de la exposición de los humanos a estos compuestos por inhalación, así como demostraron *Karlsson y col. (2006)* (Figura 93).

Desde el polvo de los hogares, debido a los procesos de limpieza de superficies, las sustancias pueden alcanzar la corriente de aguas residuales. Las diferentes fuentes bibliográficas consultadas señalan que la degradación durante el proceso de tratamiento es prácticamente nula y que una alta fracción (cerca al 90%) queda retenida en los lodos de depuradora. En España se generan más de 1 millón de toneladas de lodos al año, de los cuales, cerca de 600.000 toneladas se utilizan como fertilizantes orgánicos. Esta aplicación supone una serie de beneficios para los suelos tratados, pero entre los inconvenientes que presenta la utilización con fines agrarios de los lodos de depuradora, está en que actúan como un aporte de contaminantes tales como COPs y metales pesados. A nivel nacional, El Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, que traspone la Directiva del Consejo 86/278/CEE, de 12 de junio de 1986, por el que se regula la Utilización de los Lodos de Depuración en el Sector Agrario establece valores límite de concentración de metales pesados en los lodos destinados a su utilización agraria pero no incorpora ningún tipo de limitación sobre compuestos orgánicos y por tanto sobre ninguno de los retardantes de llama objeto de este estudio. Los suelos suponen una de las entradas más importantes de contaminantes a la cadena trófica, por tanto el control de los lodos de depuradora de uso agrario permitiría establecer, en parte, la exposición de los humanos a través de la dieta, además de informar, si se diera el caso, de situaciones de emisión puntuales con origen en alguna actividad industrial.

Otra de las entradas principales de los COPs a la cadena trófica es por los organismos acuáticos desde los sedimentos. Por tanto, también sería un indicador ambiental a tener en cuenta en la caracterización de la exposición de las personas la concentración de PBDEs y PBBs en sedimentos.

Por último, y para conocer más a fondo el comportamiento de las sustancias en el medio ambiente sería interesante identificar compuestos en el aire ambiente, ya que aparte de proporcionar un criterio de medida de calidad del aire, ayudaría a establecer los flujos de estos contaminantes entre los distintos compartimentos ambientales.



De las sustancias estudiadas en el presente documento, debido a su alto potencial de bioacumulación y las posibles propiedades de disrupción endocrina, los congéneres que forman la mezcla PentaBDE se presentan como los más preocupantes, más concretamente el congénere BDE#47. La preocupación de la presencia en el medio ambiente de los congéneres más bromados, que forman parte de las mezclas comerciales OctaBDE y DecaBDE, radica en que se piensa que mediante los procesos de degradación se forman congéneres de PBDE menos bromados, que como se ha dicho anteriormente son los más preocupantes.

Aunque el Hexabromobifenilo se revela como el más perjudicial de las sustancias estudiadas, la exposición de las personas es muy baja, debido a que se dejó de producir en el 1974. Por tanto, no presenta un riesgo medioambiental tan alto, al menos en nuestras latitudes.

En este Plan de Vigilancia se aconseja ampliar el control de sustancias al resto de los retardantes de llama bromados (Hexabromociclododecano y Tetrabromobisfenol-A), ya que se emplean en cantidades mucho mayores que los PBDEs y todavía no se conocen bien los posibles problemas que podrían acarrear.



ANEXO 1. IDENTIDAD QUÍMICA DE LOS 209 CONGÉNERES DE PBBs Y PBDEs

IUPAC No. ^a	Compound/ substituents	CAS No. ^b	
		Brominated biphenyls (BB) ^c	Brominated diphenyl ethers (BDE) ^d
	Biphenyl	92-52-4	92-52-4
	Monobromo-	26264-10-8	101-55-3
1	2	2052-07-7	
2	3	2113-57-7	
3	4	92-66-0	
	Dibromo-	27479-65-8	2050-47-7
4	2,2'	13029-09-9	
5	2,3	115245-06-2	
6	2,3'	49602-90-6	
7	2,4	53592-10-2	
8	2,4'	49602-91-7	
9	2,5	57422-77-2	
10	2,6	59080-32-9	
11	3,3'	16400-51-4	
12	3,4	60108-72-7	
13	3,4'	57186-90-0	
14	3,5	16372-96-6	
15	4,4'	92-86-4	
	Tribromobiphenyl	51202-79-0	49690-94-0
16	2,2',3		
17	2,2',4		
18	2,2',5	59080-34-1	
19	2,2',6		
20	2,3,3'		
21	2,3,4		
22	2,3,4'		
23	2,3,5		
24	2,3,6		
25	2,3',4		
26	2,3',5	59080-35-2	
27	2,3',6		
28	2,4,4'	6430-90-6	
29	2,4,5	115245-07-3	
30	2,4,6	59080-33-0	
31	2,4',5	59080-36-3	
32	2,4',6	64258-03-3	
33	2',3,4		
34	2',3,5		
35	3,3',4		



IUPAC No. ^a	Compound/ substituents	CAS No. ^b	
		Brominated biphenyls (BB) ^c	Brominated diphenyl ethers (BDE) ^d
36	3,3',5		
37	3,4,4'	6683-35-8	
38	3,4,5	115245-08-4	
39	3,4',5	72416-87-6	
	Tetrabromobiphenyl	40088-45-7	40088-47-9
40	2,2',3,3'		
41	2,2',3,4		
42	2,2',3,4'		
43	2,2',3,5		
44	2,2',4,5'		
45	2,2',3,6		
46	2,2',3,6'		
47	2,2',4,4'	66115-57-9	
48	2,2',4,5		
49	2,2',4,5'	60044-24-8	
50	2,2',4,6		
51	2,2',4,6'	97038-95-4	
52	2,2',5,5'	59080-37-4	
53	2,2',5,6'	60044-25-9	
54	2,2',6,6'	97038-96-5	
55	2,3,3',4	97038-99-8	
56	2,3,3',4'		
57	2,3,3',5		
58	2,3,3',5'		
59	2,3,3',6		
60	2,3,4,4'		
61	2,3,4,5	115245-09-5	
62	2,3,4,6	115245-10-8	
63	2,3,4',5		
64	2,3,4',6		
65	2,3,5,6		
66	2,3',4,4'	84303-45-7	
67	2,3',4,5		
68	2,3',4,5'		
69	2,3',4,6		
70	2,3',4',5	59080-38-5	
71	2,3',4',6		
72	2,3',5,5'		
73	2,3',5',6		
74	2,4,4',5		



IUPAC No. ^a	Compound/ substituents	CAS No. ^b	
		Brominated biphenyls (BB) ^c	Brominated diphenyl ethers (BDE) ^d
75	2,4,4',6	64258-02-2	
76	2',3,4,5		
77	3,3',4,4'	77102-82-0	
78	3,3',4,5		
79	3,3',4,5'	97038-98-7	
80	3,3',5,5'	16400-50-3	
81	3,4,4',5	59589-92-3	
	Pentabromobiphenyl	56307-79-0	32534-81-9
82	2,2',3,3',4		
83	2,2',3,3',5		
84	2,2',3,3',6		
85	2,2',3,4,4'		
86	2,2',3,4,5		
87	2,2',3,4,5'		
88	2,2',3,4,6	77910-04-4	
89	2,2',3,4,6'		
90	2,2',3,4',5		
91	2,2',3,4',6		
92	2,2',3,5,5'		
93	2,2',3,5,6		
94	2,2',3,5,6'		
95	2,2',3,5',6	88700-05-4	
96	2,2',3,6,6'		
97	2,2',3',4,5		
98	2,2',3',4,6		
99	2,2',4,4',5	81397-99-1	
100	2,2',4,4',6	97038-97-6	
101	2,2',4,5,5'	67888-96-4	
102	2,2',4,5,6'	80274-92-6	
103	2,2',4,5',6	59080-39-6	
104	2,2',4,6,6'	97063-75-7	
105	2,3,3',4,4'		
106	2,3,3',4,5		
107	2,3,3',4',5		
108	2,3,3',4,5'		
109	2,3,3',4,6		
110	2,3,3',4',6		
111	2,3,3',5,5'		
112	2,3,3',5,6		
113	2,3,3',5',6		



IUPAC No. ^a	Compound/ substituents	CAS No. ^b	
		Brominated biphenyls (BB) ^c	Brominated diphenyl ethers (BDE) ^d
114	2,3,4,4',5	96551-70-1	
115	2,3,4,4',6		
116	2,3,4,5,6	38421-62-4	
117	2,3,4',5,6		
118	2,3',4,4',5	6788-97-5	
119	2,3',4,4',6	86029-64-3	
120	2,3',4,5,5'	80407-70-1	
121	2,3',4,5',6		
122	2',3,3',4,5		
123	2',3,4,4',5	74114-77-5	
124	2',3,4,5,5'		
125	2',3,4,5,6'		
126	3,3',4,4',5	84303-46-8	
127	3,3',4,5,5'	81902-33-2	
	Hexabromobiphenyl	36355-01-8	36483-60-0
128	2,2',3,3',4,4'	82865-89-2	
129	2,2',3,3',4,5		
130	2,2',3,3',4,5'	82865-90-5	
131	2,2',3,3',4,6		
132	2,2',3,3',4,6'	119264-50-5	
133	2,2',3,3',5,5'	55066-76-7	
134	2,2',3,3',5,6		
135	2,2',3,3',5,6'	119264-51-6	
136	2,2',3,3',6,6'		
137	2,2',3,4,4',5	81381-52-4	
138	2,2',3,4,4',5'	67888-98-6	
139	2,2',3,4,4',6		
140	2,2',3,4,4',6'		
141	2,2',3,4,5,5'	120991-47-1	
142	2,2',3,4,5,6		
143	2,2',3,4,5,6'		
144	2,2',3,4,5',6	119264-52-7	
145	2,2',3,4,6,6'		
146	2,2',3,4',5,5'		
147	2,2',3,4',5,6		
148	2,2',3,4',5,6'		
149	2,2',3,4',5',6	69278-59-7	
150	2,2',3,4',5,6'	93261-83-7	
151	2,2',3,5,5',6	119264-53-8	
152	2,2',3,5,6,6'		



IUPAC No. ^a	Compound/ substituents	CAS No. ^b	
		Brominated biphenyls (BB) ^c	Brominated diphenyl ethers (BDE) ^d
153	2,2',4,4',5,5'	59080-40-9	
154	2,2',4,4',5,6'	36402-15-0	
155	2,2',4,4',6,6'	59261-08-4	
156	2,3,3',4,4',5	77607-09-1	
157	2,3,3',4,4',5'	84303-47-9	
158	2,3,3',4,4',6		
159	2,3,3',4,5,5'	120991-48-2	
160	2,3,3',4,5,6		
161	2,3,3',4,5',6		
162	2,3,3',4',5,5'		
163	2,3,3',4',5,6		
164	2,3,3',4',5',6	82865-91-5	
165	2,3,3',5,5',6		
166	2,3,4,4',5,6		
167	2,3',4,4',5,5'	67888-99-7	
168	2,3',4,4',5',6	84303-48-0	
169	3,3',4,4',5,5'	60044-26-0	
	Heptabromobiphenyl	35194-78-6	68928-80-3
170	2,2',3,3',4,4',5	69278-60-0	
171	2,2',3,3',4,4',6		
172	2,2',3,3',4,5,5'	82865-92-7	
173	2,2',3,3',4,5,6		
174	2,2',3,3',4,5,6'	88700-04-3	
175	2,2',3,3',4,5',6		
176	2,2',3,3',4,6,6'		
177	2,2',3,3',4',5,6		
178	2,2',3,3',5,5',6	119264-54-9	
179	2,2',3,3',5,6,6'		
180	2,2',3,4,4',5,5'	67733-52-2	
181	2,2',3,4,4',5,6		
182	2,2',3,4,4',5,6'	119264-55-0	
183	2,2',3,4,4',5',6		
184	2,2',3,4,4',6,6'	119264-56-1	
185	2,2',3,4,5,5',6		
186	2,2',3,4,5,6,6'	119264-57-2	
187	2,2',3,4',5,5',6	84303-49-1	
188	2,2',3,4',5,6,6'	119264-58-3	
189	2,3,3',4,4',5,5'	88700-06-5	
190	2,3,3',4,4',5,6	79682-25-0	
191	2,3,3',4,4',5',6		



IUPAC No. ^a	Compound/ substituents	CAS No. ^b	
		Brominated biphenyls (BB) ^c	Brominated diphenyl ethers (BDE) ^d
192	2,3,3',4,5,5',6		
193	2,3,3',4',5,5',6		
	Octabromobiphenyl	27858-07-7	32536-52-0
194	2,2',3,3',4,4',5,5'	67889-00-3	
195	2,2',3,3',4,4',5,6		
196	2,2',3,3',4,4',5',6		
197	2,2',3,3',4,4',6,6'	119264-59-4	
198	2,2',3,3',4,5,5',6		
199	2,2',3,3',4,5,6,6'		
200	2,2',3,3',4,5,6,6'	119264-60-7	
201	2,2',3,3',4,5',6,6'	69887-11-2	
202	2,2',3,3',5,5',6,6'	59080-41-0	
203	2,2',3,4,4',5,5',6		
204	2,2',3,4,4',5,6,6'	119264-61-8	
205	2,3,3',4,4',5,5',6		
	Nonabromobiphenyl	27753-52-2	63936-56-1
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6	69278-62-2	
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'	119264-62-9	
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'	119264-63-0	
	Decabromobiphenyl	13654-09-6	1163-19-5
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	13654-09-6	1163-19-5

^aBallschmiter and Zell 1980

^bNot all PBBs have been assigned CAS numbers; with the exception of BDE 209, no CAS numbers were identified for the PBDE class.

^cWHO 1994b

^dWHO 1994a