

IV REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES RELACIONADOS

Alicante, 26-28 Junio 2013



**IV REUNIÓN NACIONAL DE
DIOXINAS, FURANOS Y
COMPUESTOS ORGÁNICOS
PERSISTENTES RELACIONADOS**

<http://web.ua.es/dioxinas>

**IV Reunión Nacional de Dioxinas,
Furanos y COPs**

Alicante, 26-28 Junio 2013



Copyright © 2013

Universidad de Alicante

**IV REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES
RELACIONADOS**

Edición:

Juan A. Conesa

Ignacio Aracil

Departamento de Ingeniería Química

Universidad de Alicante

Ap. 99 E-03080 Alicante

Diseño de la portada: M^a Francisca Gómez-Rico

Impresión y encuadernación:

Imprenta Universidad de Alicante

Depósito Legal: A 286-2013

PCDD/FS, DIOXIN-LIKE PCBS Y PBDES EN AIRE. RESULTADOS PRELIMINARES DEL PROGRAMA NACIONAL ESPAÑOL DE VIGILANCIA DE CONTAMINANTES ORGANICOS PERSISTENTES PARA EL CONVENIO DE ESTOCOLMO

Roscales JL¹, Muñoz-Arnanz J¹, Morales L², Abad E², Jiménez B¹

¹ Departamento de Análisis Instrumental y Química Ambiental. Instituto de Química Orgánica General del CSIC. (IQOG-CSIC). Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.
e-mail: bjimenez@iqog.csic.es

² Laboratorio de Dioxinas. Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC). Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, España.

Introducción

El convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP), es un tratado global con el objetivo de proteger la salud humana y del medio ambiente frente a estos compuestos. Los COP son contaminantes altamente tóxicos que permanecen en el medio durante largos periodos de tiempo, son bioacumulables y ubicuos gracias a su capacidad de transportarse a largas distancias. El convenio de Estocolmo, adoptado en 2001 y que entró en vigor en el 2004, obliga a los países que lo han ratificado a reducir o eliminar la emisión de COP al medio. España, como estado miembro, lo ratificó en el 2004¹.

El principal objetivo del Programa Español de Vigilancia de COP es establecer una red nacional de seguimiento capaz de caracterizar el estado actual y tendencias temporales de los COP con el objeto de evaluar la efectividad de las medidas adoptadas para reducir las emisiones de estos contaminantes². El trabajo inicial se ha centrado en el seguimiento de COP en aire empleando metodologías de muestreo basadas en el empleo de captadores pasivos (PAS, Passive Air Sampling) en puntos seleccionados en el territorio nacional y cubriendo zonas urbanas y remotas. El Programa actualmente aprovecha redes existentes en España, como EMEP, gracias a una estrecha colaboración con la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET). El Programa implementado pretende establecerse a largo plazo como una red estable para analizar la presencia de COP en aire y suelo así como ampliarse a otras matrices ambientales.

Los dispositivos pasivos de muestreo de aire como las espumas de poliuretano (PUF) permiten llevar a cabo una evaluación semi-cuantitativa de los niveles atmosféricos de COP. Ventajas como su bajo coste y fácil manipulación, explican el uso que habitualmente tienen estos dispositivos en los estudios de monitorización que se llevan a cabo en aire³. Desde el año 2008 y siguiendo las recomendaciones del Plan de Monitorización Global (GMP), España ha implementado un programa de monitorización de aires basado en el empleo de PAS. El presente estudio presenta niveles de PCDD/Fs, dioxin-like PCBs y PBDEs en aire durante los primeros cuatro años de seguimiento (2008-2012) en zonas urbanas y remotas seleccionadas dentro del territorio nacional.

Material y Métodos

Muestreo

Las espumas de poliuretano empleadas como captadores pasivos se lavan inicialmente con disolventes de alta pureza. Para evitar fenómenos de contaminación se transportan en contenedores de vidrio y se despliegan en los puntos de muestreo en sus correspondientes soportes de acero inoxidable. Los puntos de muestreo seleccionados para el presente estudio

corresponden a seis zonas remotas/rurales y cuatro zonas urbanas. En cada punto de muestreo se desplegaron 4 PUF en sus correspondientes soportes, que se recogieron cada tres meses, coincidiendo con el cambio de estación. Tras su recogida, los PUF se transportaron al laboratorio, para llevar a cabo las determinaciones analíticas. Tres de ellos, combinados, se emplearon para la cuantificación de PCDD/Fs y dioxin-like PCBs y el cuarto se empleó para llevar a cabo el análisis de PBDEs.

Procedimiento analítico.

La extracción de las muestras se llevó a cabo en Soxhlet, empleando como disolvente de extracción éter de petróleo durante 24 horas. La purificación se llevó a cabo en columnas multicapas empleando gel de sílice modificada con ácido o base. La separación e identificación de los 17 congéneres de PCDD/Fs y dioxin-like PCBs se llevó a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS) empleando un equipo Trace GC (Thermo Fisher Scientific, Milan, Italy) acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución (DFS, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) operando en modo SIM a resolución 10.000. La cuantificación se llevó a cabo mediante la técnica de dilución isotópica. Los 14 congéneres de PBDEs se determinaron mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de baja resolución (HRGC-LRMS) empleando un equipo 6890 N acoplado a un cuadrupolo 5975 (Agilent, Palo Alto, CA) operando en modo SIM.

Análisis de Datos

La influencia del punto de muestreo (remoto o urbano), estación del año (invierno/otoño vs. verano/primavera) y año de muestreo se evaluó simultáneamente mediante un modelo de análisis lineal generalizado (GLM), empleando las concentraciones de PCDD/Fs, dioxin-like PCBs o PBDEs (transformadas logarítmicamente para ajustarlas a una distribución normal) como variable respuesta. El punto de muestreo y estación del año se consideraron como factores fijos y la secuencia temporal de las muestras se incluyó en el modelo como covariable.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados correspondientes al intervalo de concentraciones, media y mediana para las familias de POPs seleccionadas para este estudio. En particular, las PCDD/Fs presentaron los niveles más bajos, en el orden de los fg/m^3 . En todos los casos, los puntos de muestreo mostraron un efecto significativo en los niveles de los contaminantes estudiados, siendo los valores medios de concentración generalmente más altos en las zonas urbanas. Las concentraciones de COP en aire encontradas en el presente estudio se encuentran dentro de los intervalos publicados en otros estudios en zonas tanto urbanas como remotas⁴⁻⁶.

Tabla 1. Intervalo, media y mediana de concentraciones de PCDD/Fs, dioxin-like PCBs y PBDEs en los puntos de muestreo urbanos y remotos seleccionados en este estudio durante el periodo 2008-2012.

	Punto de muestro	Intervalo	Mediana	Media
PCDD/Fs (fg/m^3)	Remoto	2,43 - 300	29,5	52,4
	Urbano	30,1 - 995	110	233
PCBs (fg/m^3)	Remoto	10,1 - 30.500	1.240	2.600
	Urbano	95,9 - 35.100	5.230	7.940
PBDEs (pg/m^3)	Remoto	0,01 - 464	2,56	26,1
	Urbano	0,07 - 557	7,98	43,4

En el caso de las PCDD/Fs, la tendencia general durante el periodo de tiempo estudiado fue muy similar en zonas urbanas y remotas y no se encontraron tendencias temporales significativas (Figura 1a). Por el contrario, el análisis mediante GLM mostró que las concentraciones de dioxin-like PCBs, tanto en zonas urbanas como remotas, mostraron una tendencia decreciente significativa durante el periodo 2008-2012.

La estación del año apareció en el modelo como un factor significativo para explicar la presencia de PCDD/Fs en aire. El perfil estacional de PCDD/Fs se caracterizó por presentar mayores concentraciones en otoño e invierno en comparación con las estaciones de primavera y verano. Este patrón fue particularmente notable en las zonas remotas comparadas con las urbanas, como muestra la Figura 1a. Este comportamiento ya se ha descrito previamente y podría estar asociado principalmente a la mayor actividad de combustión de los sistemas de calefacción durante los periodos fríos⁵. En el caso contrario, los dioxin-like PCBs mostraron los niveles más altos en primavera y verano en zonas urbanas y remotas. No obstante, el patrón no fue tan marcado como en el caso de las PCDD/Fs y de hecho la estación de muestreo no tuvo un efecto significativo en el modelo. Este hecho puede estar relacionado con el mayor grado de volatilización que estos compuestos experimentan bajo condiciones de temperaturas elevadas.

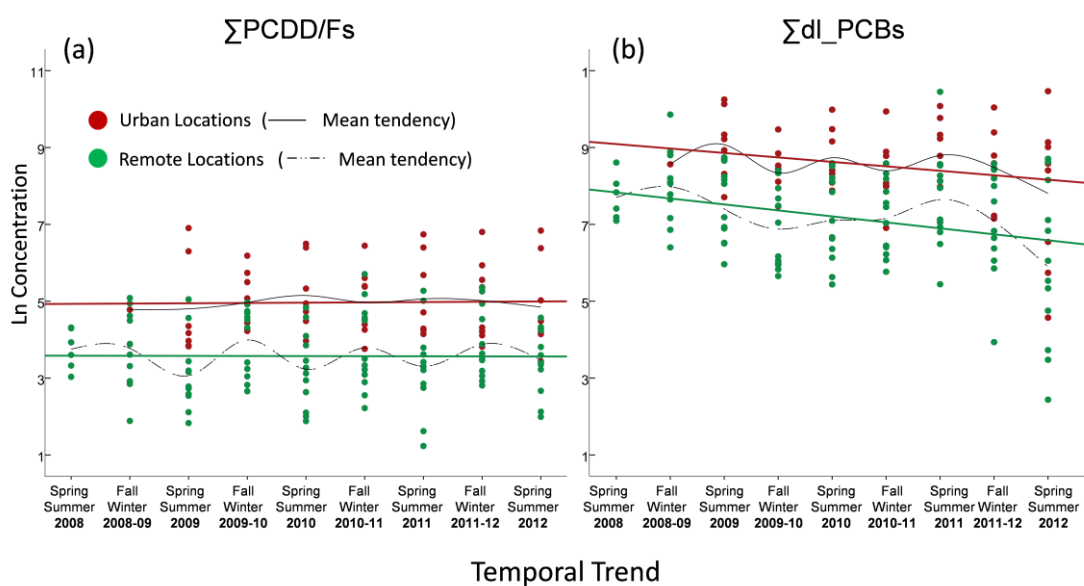


Figura 1. Tendencias temporales de PCDD/Fs (1a) y dioxin-like PCBs (1b) en las zonas remotas y urbanas seleccionadas para este estudio durante el periodo 2008-2012.

Las concentraciones totales de PBDEs en aire no mostraron tendencias temporales ni estacionales significativas. Como puede apreciarse en la Figura 2a el BDE-209 fue el congénere más abundante. El análisis de correlación mostró un aumento significativo de las concentraciones de este congénere durante el periodo 2008-2012 en zonas tanto urbanas como remotas (Figura 2b). Esta tendencia podría ser indicativa de la sustitución progresiva en Europa de las formulaciones de penta- y octa-PBDEs (prohibidas en 2004) por las formulaciones de deca-PBDEs cuyo perfil está dominado por una mayor abundancia del BDE-209.

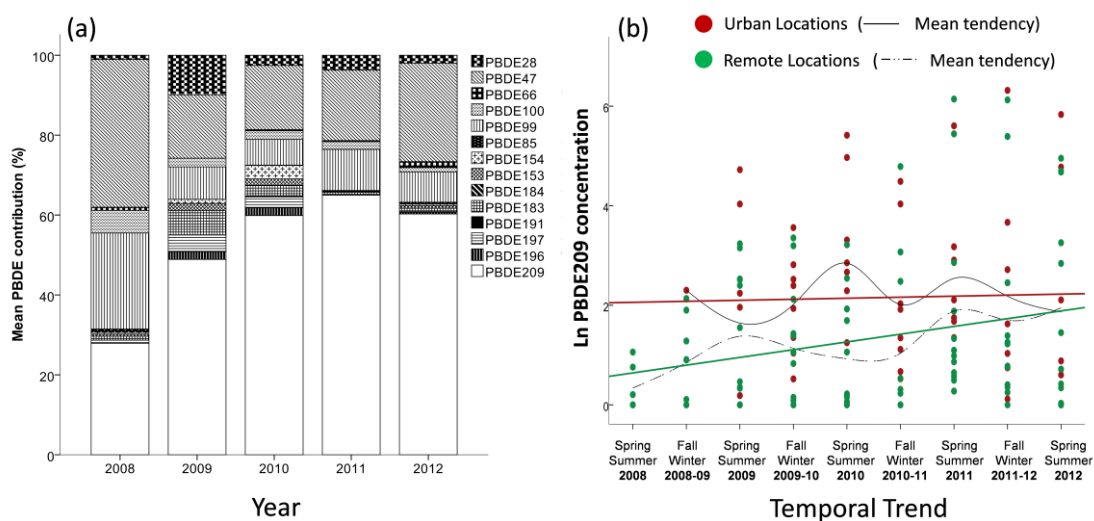


Figure 2. a) Porcentajes de contribución de los congéneres de PBDEs. b) Tendencias temporales de las concentraciones del BDE-209 durante el periodo 2008-2012 en las zonas remotas y urbanas seleccionadas en el presente estudio.

Conclusiones

Los resultados preliminares del presente estudio indican que las concentraciones de COP en aire en España, en general son más altas en zonas urbanas comparadas con las zonas remotas que se han estudiado. Las concentraciones de dioxin-like PCBs han descendido desde el 2008 al 2012, mientras que algunos congéneres de PBDEs (e.g. BDE-209) han aumentado durante el periodo de estudio. Aunque no se han observado tendencias temporales para las PCDD/Fs, si se han encontrados variaciones estacionales relacionadas con los periodos fríos (otoño/invierno) o templados (primavera/verano).

Los programas de monitorización de COP a largo plazo son esenciales para mejorar el conocimiento sobre la distribución geográfica y estacional de estos contaminantes. Pero de manera más destacable, el mantenimiento de estos programas de vigilancia es absolutamente necesario para una evaluación adecuada del comportamiento y tendencia temporal de estos contaminantes orgánicos persistentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA) y al proyecto CTQ2009-14777-CO2-O2 (MICINN) su apoyo económico.

Referencias

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants; United Nations Environment Programme. <http://chm.pops.int>
2. Jiménez B, Martínez, MA, Guardans, R, García, A. Organohalogen Compounds, 2009; 71: 002914.
3. Harner T, Pozo K, Gouin T, Macdonald A-M, Hung H, Cainey J, Peters A. *Environmental Pollution*, 2006; 144:445-452.
4. Harner T, Shoeib M, Diamond M, Stern G, Rosenberg B. *Environ. Sci. Technol.*, 2004; 38: 4474-4483.
5. Cleverly D, Ferrario J, Byrne C, Riggs K, Joseph D, Hartford P. *Environ. Sci. Technol.*, 2007; 41: 1537-1544.
6. Pozo K, Harner T, Wania F. *Environ. Sci. Technol.*, 2006; 40:4867-4873.