

Retardantes de flama en lixiviados y lodos de un relleno sanitario de México

Flame retardants in leachate and biosolids from a landfill in México

Irma Cruz Gavilán García¹
Elvira Santos Santos¹
Arturo Gavilán García¹
Erick Beristain Montiel¹

Dirección de contacto: Unidad de Gestión Ambiental, Facultad de Química, UNAM, Avenida Universidad 3000, Col. Copilco Universidad, Del. Coyoacán, México, D.F. 04510, Tel: 52+ (55) 5622-3745, Fax: 52+ (55) 5622-3745, Email: irmac@unam.mx

Abstract

PBDEs are chemicals used as flame retardants in many electronic products, furniture, textile and construction products with fireproof properties. These compounds have recently been prohibited because they are bioaccumulable, toxic and persistence in the environment. In this work 18 PBDEs congeners were analyzed in leachate and biosolids from a landfill in México City. BDE 47, 99, 100, 153, 154 and 209 were found in major concentration in all samples. Total concentration in leachate was under detection limit ($>12.2 \text{ ng mL}^{-1}$) and total concentration in biosolids ranged from 0.4-442.1 ng g^{-1} . This concentration indicate the potential risk for contamination of water bodies. More studies are required to have a better approximation to the potential risk of PBDE releases from the landfills in México.

Keywords: PBDEs, landfill, flame retardants, POPs, pollutants

Retardantes de flama en lixiviados y biosólidos de un relleno sanitario de México

Resumen

Los PBDEs son un grupo de compuestos usados como retardantes de flama en muchos productos electrónicos, muebles y materiales de construcción. Estos compuestos se han prohibido internacionalmente debido a que son bioacumulables, tóxicos, persistentes, causan fallas en la tiroides y otros órganos. En este trabajo se analizaron 18 congéneres de PBDEs en los lixiviados y biosólidos de un relleno sanitario en la ciudad de México. Los BDE 47, 99, 100, 153, 154 y 209 son los compuestos en mayor concentración en todas las muestras. El contenido total en los lixiviados fue por debajo del límite de detección ($12,2 \text{ ng mL}^{-1}$) y en los biosólidos se encontraron en un rango de $0,4\text{-}442,1 \text{ ng g}^{-1}$, estos contenidos indican la existencia de riesgo y exposición potencial a estos contaminantes en cuerpos de agua cercanos. Se necesitan más estudios para dar una buena aproximación de la contaminación y la exposición a los PBDEs en México.

Palabras clave: PBDEs, relleno sanitario, retardantes de flama, COPs, contaminantes.

Introducción

Los retardantes de flama bromados (BFR) son sustancias químicas que han adquirido mayor interés en los últimos años para los científicos, agencias gubernamentales y el público en general. Éstos se han utilizado en una variedad de productos manufacturados, incluyendo espumas utilizadas en muebles y carcasas de plástico para televisores y computadoras. Sin embargo, el uso indiscriminado de estas sustancias, sobre todo los PBDE, y la disposición inadecuada de residuos han generado que éstas se distribuyan en los diferentes compartimento ambientales y representen un riesgo al medio ambiente y para la salud humana.

La ratificación del Convenio de Estocolmo por parte de México, ha generado la obligación de tomar medidas para la reducción de los riesgos generados por las sustancias tóxicas persistentes, entre ellas, los éteres bifenílicos polibromados (PBDE). En la actualidad un gran número de productos fabricados o importados a México tienen en su formulación un porcentaje desconocido de PBDE y otros retardantes de flama bromados. Estos son desechados al final de su vida útil en rellenos sanitarios y se desconoce el riesgo potencial para la salud humana y el medio ambiente que represente su liberación a través de lixiviados y los lodos que estos generan.

Objetivo

Identificar y cuantificar los retardantes de flama del tipo PBDEs (éteres difenílicos polibromados) presentes en los lodos y lixiviados de un relleno sanitario de la Zona Metropolitana del Valle de México.

Hipótesis

Los éteres bifenílicos polibromados (PBDE) contenidos en los rellenos sanitarios se liberan a través de lixiviados y lodos, representando un riesgo potencial de contaminación del suelo y agua subterránea.

Metodología empleada

Con éste proyecto se determinaron los niveles de fondo en lodos y lixiviados en un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos en el que se disponen productos al final de su vida útil que tienen PBDEs en la Zona Metropolitana del Valle México. Basado en los resultados se evaluaron los riesgos potenciales al ambiente y a la salud por la presencia de PBDEs. Se realizó el estudio de 18 compuestos polibromados utilizados como retardantes de flama, la metodología seguida se indica a continuación:

1. Muestreo en el relleno sanitario de Bordo Poniente, ubicado en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.
2. Extracción de éteres difenílicos polibromados de las muestras de lodos y lixiviados del relleno sanitario bajo estudio.
3. Caracterización y cuantificación de éteres difenílicos polibromados por cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS):

Actividades o etapas desarrolladas

1. Muestreo en el relleno sanitario de Bordo Poniente, ubicado en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

Los puntos de muestreo se identificaron de acuerdo con la figura 1.



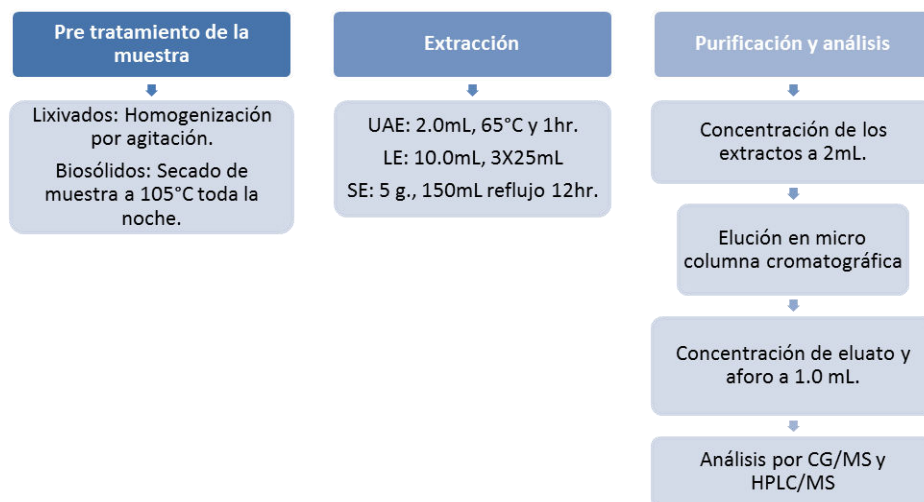
Figura 1. Zona de muestreo de lodos y lixiviados en el relleno sanitario de bordo poniente, en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México

La metodología de muestreo de suelos contaminados está basada en la *Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites, Ontario, Canadá 1996*.

2. Extracción de éteres difenílicos polibromados de las muestras de lodos y lixiviados del relleno sanitario bajo estudio.

En la figura 1 se presenta el esquema del tratamiento de la muestras previo al análisis por GC/MS.

Figura 1. Esquema del procedimiento experimental.



LE: Extracción de Líquidos; SE: Extracción por Soxhlet; CG/MS

3. Caracterización y cuantificación de éteres difenílicos polibromados por GC-MS :

Se realizó el estudio de cinco estándares certificados de PBDEs: BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 y BDE-209 (comprados a Cambridge Isotope Laboratories) en solución con nonano y concentración de 50µg/mL.

Se inyectó un microlitro de cada solución en modo splitless (se detuvo el flujo de muestra por 1 minuto) a 310 °C en un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent Technologies modelo

6890/5973N. Se utilizó una columna capilar DB1-MS (J & W) de 30m de largo, 0.25mm de diámetro y 0.25µm de espesor. Se usó el siguiente programa de temperatura (ver figura 1): calentamiento a 80 °C durante 1 min, seguido de una primera rampa de temperatura de 50 °C min⁻¹ hasta alcanzar 150 °C, posteriormente se continuó con una segunda rampa de 15 °C min⁻¹ hasta alcanzar 250 °C, después una tercera rampa de temperatura a 10 °C min⁻¹ hasta llegar a 320 °C, finalmente se continuó con una rampa de 20 °C min⁻¹ hasta llegar a 330 °C y esta temperatura se mantuvo durante 11 min. Este programa de temperatura sirvió para mejorar la resolución de picos en el cromatograma y evitar la interferencia con compuestos clorados (PCDEs). El tiempo total de operación para el análisis fue de 31.57 min. Se empleó helio de alta pureza (Infra México) como gas acarreador con una velocidad de flujo de 1.2 mL min⁻¹.

El espectrómetro de masas se operó en dos modos de ionización: impacto electrónico a 70eV (IE) e ionización química negativa con monitoreo de iones seleccionados (NCI/SIM). Se realizó un barrido completo de masa desde 50 hasta 800 Daltons. Para NCI/SIM se utilizó gas metano como gas reactivo.

Los tiempos de retención absolutos de los PBDEs y los iones secundarios se utilizaron en la identificación, mientras que el área de pico se utilizó en la cuantificación analítica. Se realizaron tres curvas de calibración. En primer lugar una curva de calibración (concentraciones altas) que incluye seis puntos: 1,2 ,4 ,6 ,8 y 10 ng µL⁻¹. En segundo lugar una curva de calibración (concentraciones bajas), la cual incluye siete puntos: 1, 5, 11, 18, 30, 54 y 78 pg µL⁻¹. La tercera curva de calibración (concentraciones medias) cubre el intervalo de 102 a 2000 pg µL⁻¹. Cada solución se inyectó por triplicado.

Resultados obtenidos

A continuación (tabla 1) se muestra la lista de compuestos empleados como retardantes de flama que se analizaron en este trabajo, también se indica el coeficiente de correlación de Pearson correspondiente a cada uno. En el caso de BDE-203 y BDE-209 no fue posible su determinación ya que el comportamiento no fue lineal. En las figuras 2 y 3 se observan los resultados de la concentración obtenida de PBDEs en las muestras recopiladas en el relleno sanitario de Bordo Poniente en muestras de lixiviados y biosólidos de 5 sitios. Analizando el contenido total de PBDEs obtenido en las muestras se encontraron concentraciones en lixiviados que van desde por debajo del límite de detección hasta 12.2 ng/mL y en biosólidos desde 0.4 hasta y 442.1 ng/g. Los coeficientes de variación (CV) fueron buenos, entre el 1 y 10 %, sólo en algunos casos (sitio 1, BDE-99) se obtuvieron CV de hasta 21%, quizás debido a que en dicho punto de muestreo la matriz fue más compleja por lo que las interferencias no pudieron haber sido eliminadas del todo.

Tabla 1. Retardantes de flama analizados en este estudio con su correspondiente coeficiente de correlación de Pearson.

PBDEs	R	r ²
BDE 17	0.9999	0.9999
BDE 49	0.9999	0.9999
BDE 71	0.9999	0.9999
BDE 47	0.9999	0.9999
BDE 66	0.9999	0.9999
BB-101	0.9999	0.9999
BDE 100	0.9999	0.9999
BDE 99	0.9999	0.9999
BDE 85	0.9999	0.9999
BDE 154	0.9999	0.9999
BDE 153	0.9999	0.9999
BDE 138	0.9999	0.9999
BDE 183	0.9999	0.9999
BTBPE	0.9999	0.9999
BDE 190	0.9999	0.9999
BEHTBP	0.9999	0.9999
BDE 203	n.c.	n.c.
BDE 209	n.c.	n.c.

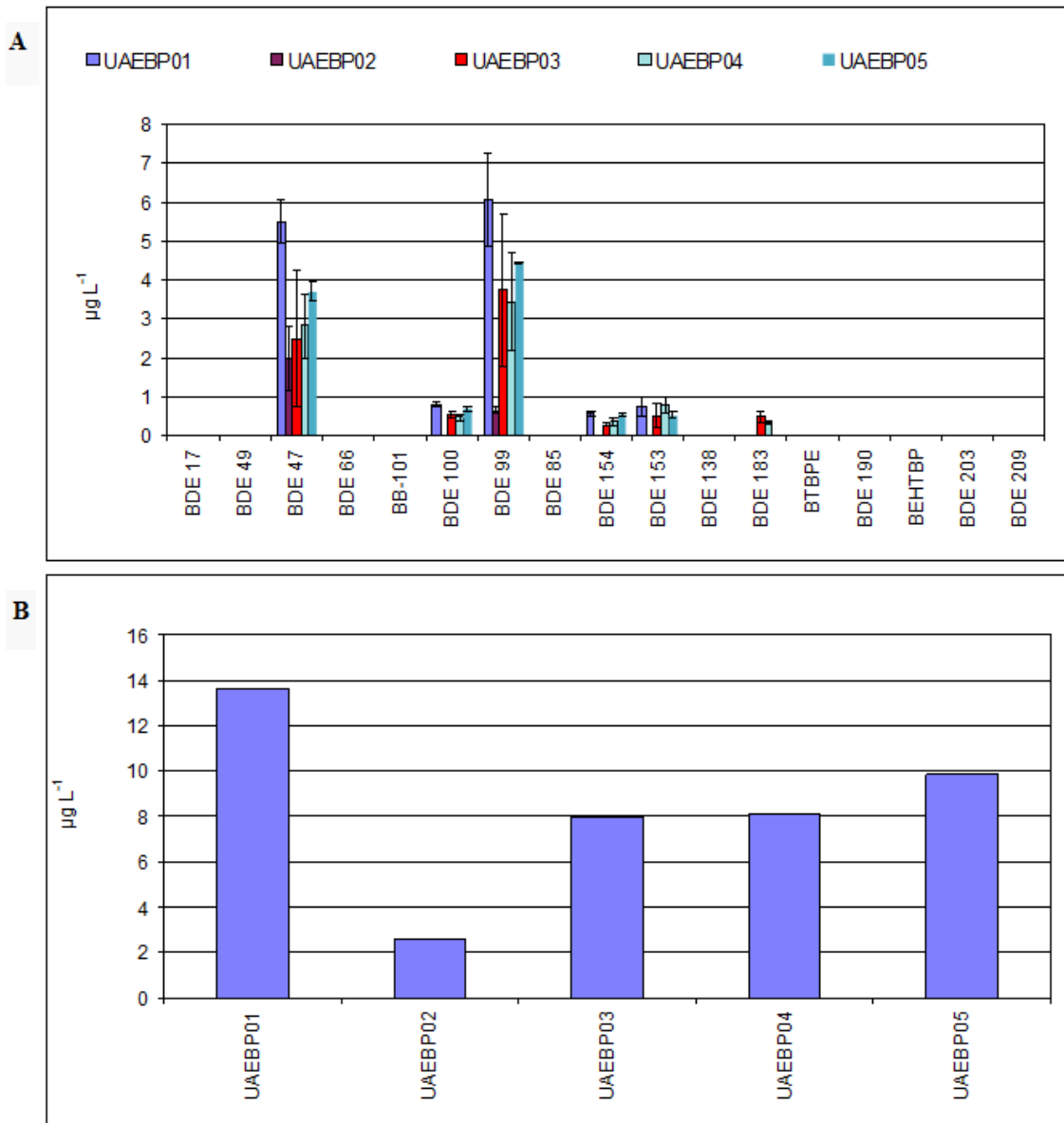


Figura 2. A) Concentración determinada de cada PBDE en lixiviados de 5 sitios, B) Concentración total de PBDEs en lixiviados de 5 sitios.

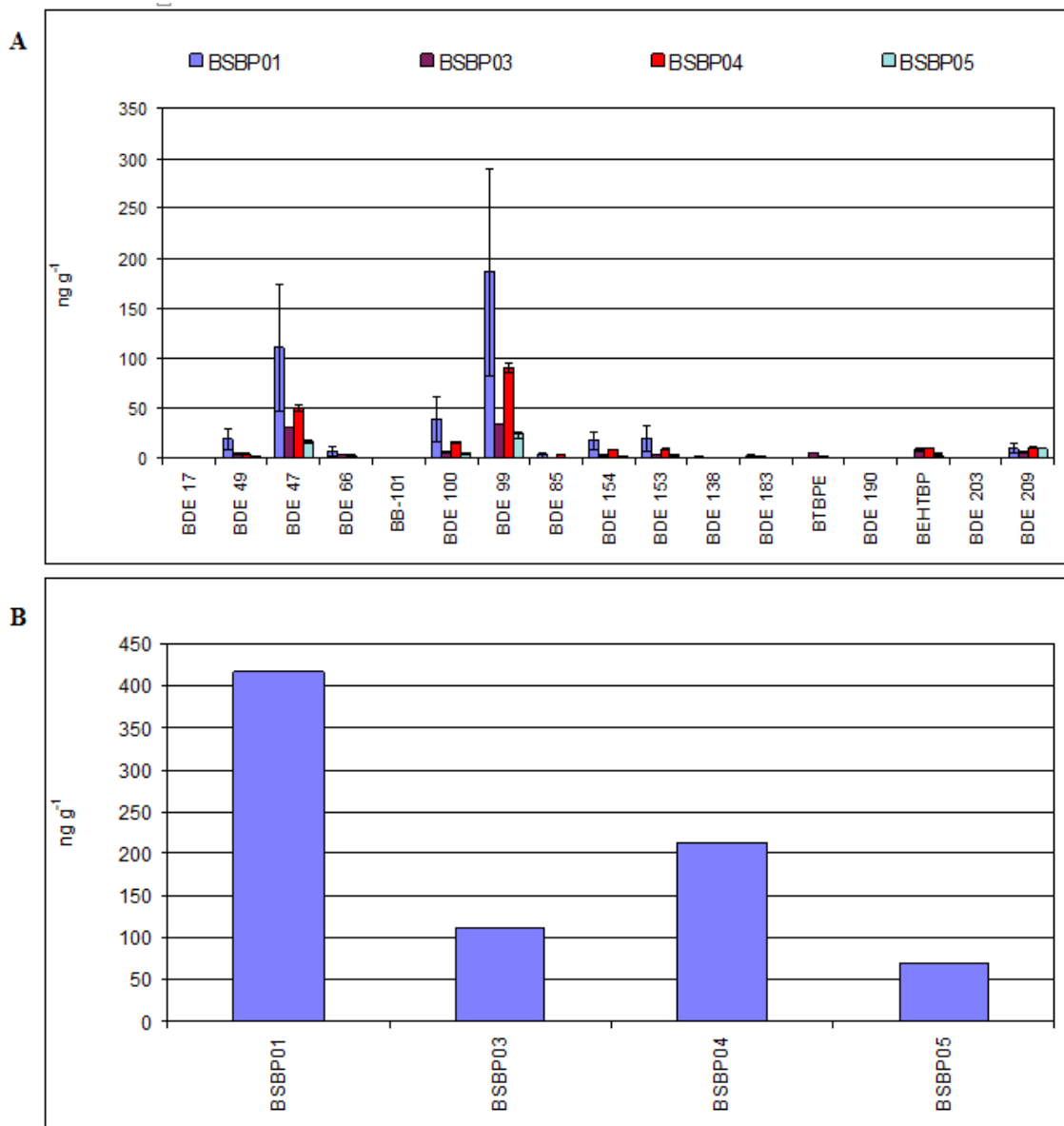


Figura 3. A) Concentración determinada de cada PBDE en biosólidos de 4 sitios, B) Concentración total de PBDEs en biosólidos de 4 sitios.

Por limitaciones de espacio, los cromatogramas con resultados, curvas de calibración y resultados del control de calidad se presentarán en el Congreso.

Conclusiones y recomendaciones

Se encontró la presencia de PBDEs tanto en los biosólidos como en los lixiviados de 5 sitios del Bordo Poniente en la Cuenca del Valle de México principalmente las moléculas BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 y BDE-209, que son los principales congéneres encontrados por otros estudios en diferentes matrices.

Se encontraron concentraciones en lixiviados que van desde por debajo del límite de detección hasta 12.2 ng/mL y en biosólidos desde 0.4 hasta 442.1 ng/g. Esto representa que existe potencial de liberación de estas sustancias a partir de rellenos sanitarios en particular si se utilizaran los lodos para inocular plantas de tratamiento de aguas residuales. Por esto, se valida la hipótesis de que éstos no son adecuados para la contención de residuos con PBDEs.

Por otro lado, el riesgo potencial de contaminación de cuerpos de agua. Además, dada la importancia de la evidencia científica por los riesgos de PBDEs, se decidió incluirlos en el Convenio de Estocolmo como contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en 2009.

Se recomienda la ampliación del estudio en otras áreas para conocer mejor el potencial contaminante de los PBDEs en México.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo del proyecto PAPIIT IN209912 de la DGAPA de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Referencias

- Alae M, Arias P, Sjodin A, Bergman Å. (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environ Int.* 29, 683–689.
- Amador-Muñoz O, Santos-Medina GL, Jazcilevich-Diamant A, Valle-Hernández BL, Villalobos-Pietrini R. (2012). Proceso para extraer, filtrar, concentrar y recuperar compuestos orgánicos en matrices sólidas a microescala. Solicitud de patente, expediente No. MX/a/2012/000789 (enero 17, 2012, 12:14). Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual. Solicitantes causahabientes: Universidad Nacional Autónoma de México e Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal.
- BSEF. (2005). Fact sheet brominated flame retardants, HBCD, hexabromocyclododecane. Bromine science and environmental forum. <http://www.bsef.com>
- Covaci A, Gerecke AC, Law RJ, Voorspoels S, Kohler M, Heeb NV. (2008) Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environ Sci Technol* 40 3679–3688.
- EPA (2009). DecaBDE phaseout initiative. <http://www.epa.gov/opptintr/existingchemicals/pubs/actionplans/deccadbe.html>
- Hale R.C., La Guardia M.J., Harvey E., Gaylor M.O., Mainor T.M., (2006). Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere* 64, 181–186.
- Hardy M.L., Schroeder R., Biesemeier J., Manor O. (2002). Prenatal oral (gavage) developmental toxicity study of decabromodiphenyl oxide in rats. *Int. J. Toxicol.* 21, 83–91.
- Hardy M.L., Banasik M., Stedeford T. (2009). Toxicology and human health assessment of decabromodiphenyl ether. *Crit. Rev. Toxicol.* 39, 1–44.
- Law R.J., Alae M., Allchin C.R., Boon J.P., Lebeuf M., Lepom P., Stern G.A. (2003). Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife. *Environ. Int.* 29, 757–770.
- Law R.J., Allchin C.R., de Boer J., Covaci A., Herzke D., Lepom P., Morris S., Tronczynski J., de Wit C.A. (2006). Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187–208.
- Mora M.A., Baxter C., Sericano J.L., Montoya A.B., Gallardo J.C., Rodríguez-Salazar J.R. (2011). PBDEs, PCBs, and DDE in eggs and their impacts on aplomado falcons (*Falco femoralis*) from Chihuahua and Veracruz, Mexico. *Environmental Pollution*, 159, 3433–3438.
- Orta-García S., León-Moreno L.C., González-Vega C., Domínguez-Cortinas G., Espinosa-Reyes G. y Pérez-Maldonado I.N. (2012). Assessment of the Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Blood Samples from Guadalajara, Jalisco, Mexico, *Bull Environ Contam Toxicol*, 89, 925–929.
- Pérez-Maldonado I.N., Ramírez-Jiménez M.R., Martínez-Arévalo L.P., López-Guzmán O.D., Athanasiadou M., Bergman A., Yarto-Ramírez M., Gavilán-García A., Yáñez L., Díaz-Barriga F. (2009). Exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mexican children *Chemosphere* 75, 1215–1220
- Shaw S.D, Blum A., Weber R., Kannan K., Rich D., Lucas D. (2010). Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks? *Rev Environ Health* 25, 261–305.
- Souza A.O., Pereira L.C., Oliveira D.P., Dorta D.J. (2013). BDE-99 congener induces cell death by apoptosis of human hepatoblastoma cell line – HepG2. *Toxicology in Vitro*, 27, 580–587.

- Tovar-Galvez L. R., (2011). Characterization of PBDEs/Brominated Flame retardants in landfill leachate and biosolids in North America: Sampling and Extraction. CEC, Project number 173.111.
- Tullo A. (2003). Great Lakes to phase out two flame retardants. Chem Eng News 81, 13
- USEPA (2008). Toxicological review of decabromodiphenyl ether (BDE-209). Environmental Protection Agency, Washington, DC: United States.
- Wania F., Dugani C.B. (2003). Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models. Environ. Toxicol. Chem. 22, 1252–1261.
- WHO (1995). Tetrabromobisphenol A and derivatives. Environmental health criteria; 172.
- WHO (2006). Safety Evaluation of Certain Contaminants in Food. Polybrominated Diphenyl Ethers. Geneva, Switzerland, World Health Organization, Food Additives Series 55:351-561.