

Presencia de dioxinas y furanos en fangos de EDAR

MARGARITA ELVIRA (*); ANA M^{te} ALONSO (*); ALMUDENA DOMÍNGUEZ (**); PILAR DE LORENZO (***)

RESUMEN Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzofuranos (PCDFs) son dos grupos de sustancias organocloradas de estructura y propiedades similares, que engloban un total de 210 compuestos y se caracterizan por su alta persistencia y toxicidad. De todos los isómeros son especialmente tóxicos los sustituidos en las posiciones 2,3,7,8.

La presencia de estas sustancias en fangos de EDAR hace que éstos aparezcan, dada su enorme producción, como un nuevo foco de acumulación y transmisión de dichos contaminantes. A este respecto, diversos países han establecido ya límites de concentración de estos compuestos en fangos que se apliquen a suelos agrícolas, para evitar o minimizar el riesgo derivado de su acumulación en el suelo y en la cadena trófica.

PRESENCE OF DIOXINS AND FURANS IN EDAR MUDS

ABSTRACT The polychlorodibenzyl-p-dioxins (PCDDs) and polychlorodibenzyl-furans (PCDFs) are two groups of organochlorinated substances with similar structure and properties, which cover a total of 210 compounds and are characterised by their high persistency and toxicity. Of all the isomers, particularly toxic are those substituted in positions 2, 3, 7 and 8.

The presence of these substances in EDAR muds make these appear, due to their enormous production, as a new source for the accumulation and transmission of said contaminants. On this matter, several countries have already established concentration limits for these compounds in muds which are applied to agricultural land, in order to avoid or minimise the risk derived from their accumulation in the soil and in the trophic chain.

Palabras clave: Dioxinas; Furanos; Fango; Contaminación; Suelos.

1. INTRODUCCIÓN

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzofuranos (PCDFs), conocidos abreviadamente como dioxinas y furanos, son dos grupos de sustancias organocloradas de estructura y propiedades similares que engloban un total de 210 compuestos.

Su estructura básica está constituida por dos anillos benzenicos unidos entre sí por uno o dos átomos de oxígeno (Figura 1). A esta estructura se pueden incorporar entre 1 y 8 átomos de cloro por molécula, obteniéndose, según el número y la posición de los átomos de cloro, hasta 75 PCDDs y 135 PCDFs diferentes. Los distintos isómeros se distinguen mediante una nomenclatura sistemática, que indica la posición en la que se encuentran los átomos de cloro en los anillos benzenicos.

En estudios realizados con diferentes especies animales, algunos furanos y dioxinas se han revelado como altamente tóxicos incluso en dosis muy pequeñas, así como causantes potenciales de malformaciones fetales, mutaciones y cáncer.



FIGURA 1. Estructura química de PCDFs / PCDDs.

(*) División de Análisis y Calidad de las Aguas del Centro de Estudios Hidrográficos del CEDEX (Ministerio de Fomento).

(**) Fundación Agustín de Baffencourt.

(***) Escuela de Organización Industrial (E.O.I.).

PCDFs	PCDDs
2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-TCDD
1,2,3,7,8-PCDF	1,2,3,7,8-PCDD
2,3,4,7,8-PCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDD
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDD
2,3,4,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	
1,2,3,4,5,6,7,8,9-OCDF	

TABLA 1. Relación de los 17 isómeros más tóxicos (2,3,7,8 sustituidos).

La toxicidad, no obstante, varía ampliamente entre los diferentes miembros de la familia e incluso entre isómeros con un mismo número de átomos de cloro.

De todos los PCDFs y PCDDs, los 17 isómeros con átomos de cloro en las posiciones 2, 3, 7 y 8, son los más tóxicos (Tabla 1); y concretamente la 2, 3, 7, 8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2, 3, 7, 8-TCDD) es la más peligrosa, constituyendo, de hecho, una de las sustancias más tóxicas conocidas por el hombre.

Por lo que respecta a los efectos tóxicos sobre la salud humana, informes de la EPA (U.S. Environmental Protection Agency) tienden a confirmar la conexión entre la presencia de dioxinas a nivel de trazas en el medio y la aparición de efectos tales como cloracné, cáncer, alteraciones en la reproducción y en el sistema inmunológico, entre otros.

Por otra parte, debido a su persistencia en el medio ambiente (que se mide en décadas) y a su acumulación en el medio y en los organismos, estos informes concluyen que su presencia, aún en cantidades muy pequeñas, puede llegar a producir los efectos mencionados por adición.

El interés por estos compuestos proviene de la repercusión que han tenido en diferentes incidentes de contaminación ambiental producidos alrededor del mundo, como el de Yusho (Japón, 1968), la guerra del Vietnam (1962-1971),

Missouri (EEUU, 1971), Seveso (Italia, 1976) y Binghamton (EEUU, 1981) entre otros.

Principalmente, se puede remarcar el accidente de Seveso en 1976 y el descubrimiento al año siguiente de que los PCDFs y PCDDs son generados en las incineradoras, como los hechos que relanzaron definitivamente el estudio de estas sustancias.

2. FUENTES DE PRODUCCIÓN DE DIOXINAS

A diferencia de otras sustancias organocloradas sintéticas, los PCDFs/PCDDs no tienen ningún valor comercial ni aplicación práctica y, por tanto, no se han fabricado nunca industrialmente, sin embargo, se forman como subproductos indeseables en los procesos de combustión y en determinados procesos industriales, debido a lo cual, se encuentran presentes como contaminantes traza en una amplia variedad de productos. Así, por ejemplo, se encuentran en los residuos de fabricación del papel, en cenizas y emisiones de incineradoras, en PCBs y clorofenoles comerciales, en herbicidas derivados del ácido clorofenoxiacético, y en una amplia gama de productos organoclorados de extensa utilización (Tabla 2).

A modo de resumen, se podría decir que la introducción de los PCDFs y PCDDs en el medio ambiente, se realiza normalmente por alguna de las cuatro vías siguientes: utilización de productos contaminados, procesos de combustión, ubicación inapropiada de residuos contaminantes y accidentes fortuitos.

3. PRESENCIA DE PCDDs Y PCDFs EN FANGOS DE DEPURACIÓN

Si bien las normativas y estudios relativos a dioxinas/furanos se han centrado hasta ahora en uno de los focos de contaminación más importante, como son los procesos de incineración, la identificación de estas sustancias en los fangos de plantas depuradoras, hace que éstos aparezcan, dada su enorme producción, como un nuevo foco de acumulación y transmisión de dichos contaminantes.

La tendencia que tienen estas sustancias a adsorberse en las partículas y su carácter lipofílico favorecen su acumulación en los fangos de EDAR, tanto de aguas de origen industrial como urbano.

PROCESOS DE COMBUSTIÓN	PROCESOS INDUSTRIALES	INDUSTRIAS QUÍMICAS
Incineración de residuos urbanos.	Fabricación de papel.	Producción/utilización de Pentaclorofenoles.
Incineración de residuos industriales.	Industria cementera.	Producción/utilización de fenoles policlorados 2,4 D y 2,4,5 T
Incineración de residuos hospitalarios.	Procesos metalúrgicos de producción o reciclaje de metales varios, tales como hierro, acero, cobre.	Producción/utilización de PCB's.
Incineración en procesos de reciclaje de metales.	magnesio, níquel, plomo, aluminio, etc.	Producción/utilización de plaguicidas clorados.
Centrales térmicas.		Producción/utilización de compuestos alifáticos clorados.
Motores de combustión de automóviles.		Producción de cloruro de vinilo, etc.
Combustión de carbón, madera, aceites residuales, plásticos, etc.		

TABLA 2. Principales fuentes de producción de PCDFs/PCDDs.

Fango E.D.A.R.		
	Conc. (pg/g)	I-TEQ (pg/g)
2378-TCDD	1.758	1.76
12378-PeCDD	1.639	0.82
123478-HxCDD	1.738	0.17
123678-HxCDD	7.846	0.78
123789-HxCDD	4.432	0.44
1234678-HpCDD	98.659	0.99
OCDD	520.630	0.52
2378-TCDF	65.204	6.52
12378-PeCDF	43.429	21.71
23478-PeCDF	23.688	11.84
123478-HxCDF	29.717	2.97
123678-HxCDF	6.671	0.67
234678-HxCDF	6.481	0.65
123789-HxCDF	1.144	0.11
1234678-HpCDF	19.672	0.20
1234789-HpCDF	1.659	0.02
OCDF	14.765	0.01
Total TCDDs	22.188	1.76
Total PeCDDs	20.534	0.82
Total HxCDDs	88.233	1.39
Total HpCDDs	219.748	0.99
Total OCDD	520.630	0.52
TOTAL PCDDs	871.333	5.48
Total TCDFs	302.000	6.52
Total PeCDFs	295.812	33.55
Total HxCDFs	94.714	4.40
Total OCDF	14.765	0.01
TOTAL PCDFs	739.548	44.7
TEQ TOTAL (pg/g)		50.18

TABLA 3. Resultados obtenidos de un fango procedente de una planta de aguas residuales urbanas

Su presencia en fangos derivados de zonas industriales no es extraño, debido al gran número de procesos que descargan efluentes en los que PCDDs y PCDFs pueden estar presentes.

El origen de las dioxinas y furanos en plantas que reciben vertidos urbanos, se atribuye principalmente al aporte de productos comerciales contaminados, así como al nivel base de estas sustancias en el medio.

En la Tabla 3 figuran los resultados obtenidos en una muestra de fango procedente de una planta que recibe fundamentalmente aguas residuales urbanas.

Los resultados están expresados en concentraciones



FIGURA 2. Esquema del estudio analítico de PCDFs / PCDDs en fango de EDAR.

(pg/g) y en tetraequivalentes tóxicos de 2, 3, 7, 8-TCDD (TEQ).

Los TEQ dan idea del riesgo toxicológico de una muestra, y se obtienen multiplicando la concentración de cada congénere por su correspondiente factor de tetraequivalencia (TEF), que a su vez expresa, la toxicidad de cada isómero respecto a la 2, 3, 7, 8-TCDD, a la que se asigna el valor de 1 (Tabla 4).

Estos resultados se han obtenido siguiendo el método EPA 1613, consistente en un complejo proceso de extracción/clean-up y posterior análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas de alta resolución (GC-MS) (Figura 2).

En la Figura 3 se aprecia la distribución característica de los distintos grupos de homólogos en una muestra de fangos. Se observa que la contribución de dioxinas es superior a la de furanos, siendo mayores las concentraciones de dioxinas a medida que aumenta el grado de cloración.

Esta distribución se diferencia claramente de la que se suele presentar en un proceso de combustión, en el que ge-

PCDFs	TEF	PCDDs	TEF
2,3,7,8-TCDF	0,1	2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,5	1,2,3,7,8-PeCDD	0,5
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	1,2,3,4,6,7,8-OCDD	0,001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,001		

TABLA 4. Factores de ponderación para el cálculo de la tetrarequivalencia tóxica.

neralmente hay un predominio de los congéneres de furanos.

4. INFLUENCIA EN LA CONTAMINACIÓN DE SUELOS. NORMATIVA

Como resultado del crecimiento de la población humana y del desarrollo industrial y económico, la cantidad de aguas

residuales y, por tanto, la producción de fangos, se han visto muy incrementadas en los últimos años.

Durante mucho tiempo, los fangos generados en las EDAR se consideraron un residuo de difícil destino y sin ninguna utilidad. Sin embargo, la problemática generada por la producción de millones de toneladas anuales, ha llevado al desarrollo de sistemas de reutilización de fangos, entre los que cabe destacar su aplicación a suelos agrícolas.

Este destino permite, además, el aprovechamiento de elementos beneficiosos, desde el punto de vista agronómico, pero puede ser también un foco potencial de contaminación. Por este motivo, la aplicación de lodos de depuración en el sector agrario está regulada por el R.D. 1310/1990, que es transposición de la Directiva del Consejo 86/278/CEE.

En él se establecen los valores límites de concentración en lo que respecta a metales pesados, pero no se hace ninguna referencia a los contaminantes orgánicos que pueden estar presentes en los fangos.

La presencia de dioxinas y furanos en fangos motiva que Alemania establezca en 1992, a partir del dictamen de la "Ordinance on Sewage Sludge", un límite relativo a estas sustancias de 100 pg I-TEQ/g de fango (expresado en peso seco) para los fangos de uso agrícola. Dicho organismo establece también las dosis máximas de aplicación, así como los periodos: 5 toneladas por hectárea durante un máximo de tres años.

En 1994 otro país europeo, Austria, adoptó e incluyó en su legislación los límites fijados por Alemania, en espera de

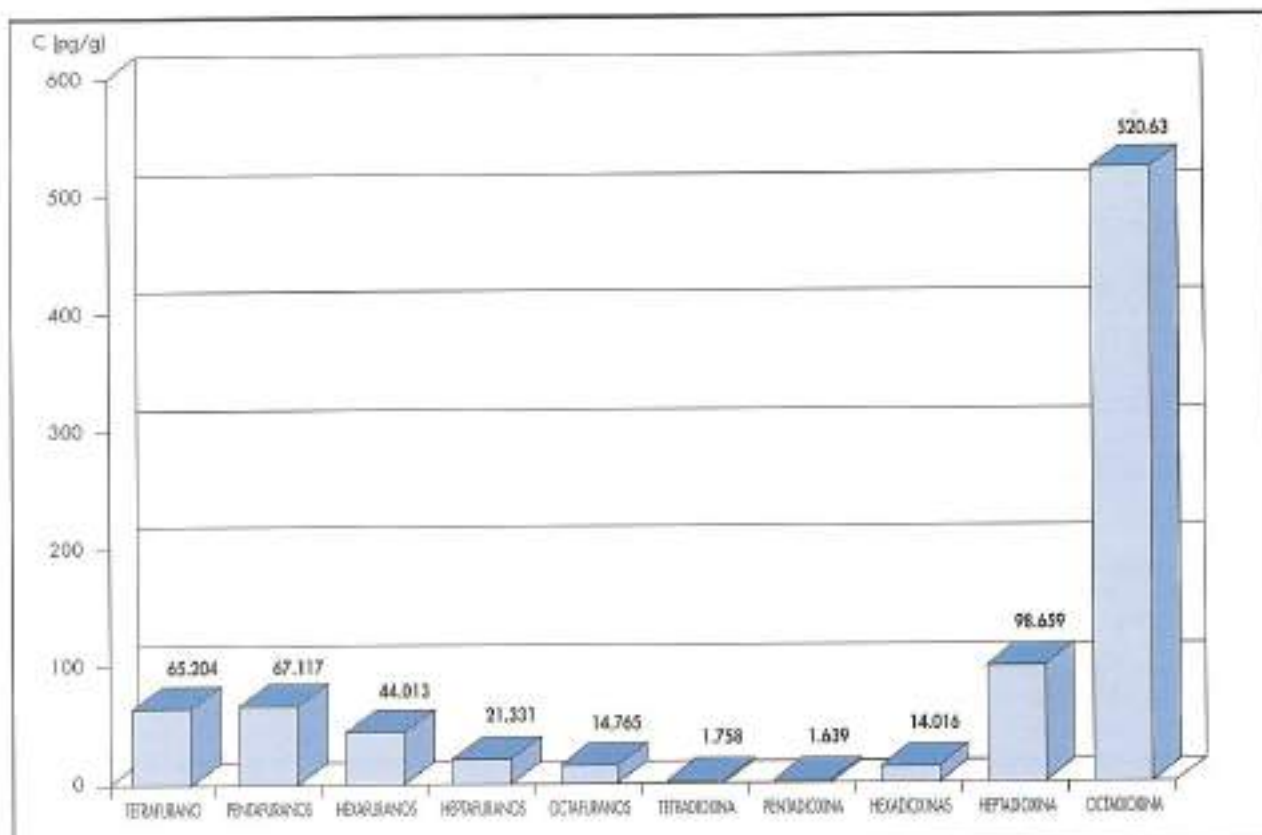


FIGURA 3. Fango EDAR. Contenido en PCDFs / PCDDs (2, 3, 7, 8 sustituidos).

que la Unión Europea en un futuro muy próximo tome medidas al respecto.

En esta línea, la EPA (U.S. Environmental Protection Agency) emitió un comunicado en Diciembre de 1995, para notificar su intención de añadir dioxinas y furanos a la lista de contaminantes que deben ser sometidos a regulación en los lodos de depuración.

En consonancia con todas estas actuaciones y ante la evidencia de una futura normativa, se debe plantear la necesidad de realizar estudios sobre el contenido de estas sustancias en fangos, ya que, si bien su utilización en suelos agrícolas, es una de las opciones planteadas más importantes, es igualmente importante definir las dosis óptimas de aplicación, no sólo por los aspectos agronómicos, sino también para evitar o minimizar el riesgo derivado de la acumulación en el suelo de contaminantes tóxicos, tales como dioxinas o furanos.

5. BIBLIOGRAFÍA

ESPADALER, I.; RIVERA, J.; CAIXACH, J.; PAUNÉ, F.; ELJARRAT, E.; ORDEIG, M. y CORTÉS, A., (1995), "De-

terminación de contaminantes orgánicos en lodos de depuradora de aguas residuales". Tecnología del Agua, N° 133.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, "Council Directive protection of environment in particular of the soil when sewage sludge is used in agriculture". Journal of the European Communities L181/6-12.

DIOXINAS Y FURANOS. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL Y METODOLOGÍA ANALÍTICA, (1996). Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente, Serie Monografías.

MACPHERSON, K.; REINER, E.; WADDELL, D. and TAYLOR, K., (1995), "A Comparison of Relative Response Factors for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans Using Triple Quadrupole and High Resolution Mass Spectrometry". 15th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Edmonton, Canada.



MICROSILICE

FERROATLANTICA, S.L.



Pº DE LA CASTELLANA, 86, 7º
28046 MADRID
TEL. 590 32 44 - FAX 563 91 07

Fabrica de Sabón
Polígono Industrial de Sabón
15142 Arteixo
La Coruña
Tlf. (981) 60 06 75
Fax (981) 60 13 06

✓ **BOMBEABLE**
✓ **PROYECTABLE**

✓ **RESISTENCIA** / MECANICAS ABRASION

✓ **DURABILIDAD** / REACCION ARIDO/ALCALIS
PROTECCION ARMADURAS

✓ **DURABILIDAD** / ATAQUE QUIMICOS
CICLOS HIELO/DESHIELO



Agua limpia, ciudad viva

El conocimiento y control del agua son decisivos para operar en óptimas condiciones y contribuyen, en términos económicos y medioam-



experiencia en el diagnóstico, proyecto, diseño, construcción, mantenimiento, explotación y gestión de plantas de trata-

bientales al desarrollo y futuro de nuestras ciudades. Para elegir el proceso de depuración más adecuado para el tratamiento de las aguas, CADAGUA pone a su disposición, ingeniería,

miento y depuración de aguas. Porque usted es el primer beneficiado, haga un trato con el agua. Trate con CADAGUA.



ETAP AGRIAGUA,
GRAN CANARIA.



ETAP VENTA ALTA,
BILBAO.



Cadagua

TEL: (94) 481 23 00 • FAX: (94) 481 75 01 • EMAIL: ingenio@cadagua.es

