

## REVISIÓN / REVIEW

### REVISIÓN GLOBAL DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES PBDE Y EL CASO PARTICULAR DE MÉXICO

Beatriz Adriana ROCHA-GUTIÉRREZ\*, María del Rosario PERALTA-PÉREZ y Francisco Javier ZAVALA-DÍAZ DE LA SERNA

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Campus Universitario #2, Circuito Universitario, Chihuahua, Chihuahua, México, C.P. 31125

\*Autora responsable: brocha@uach.mx y rochafcq@gmail.com

*(Recibido agosto 2014; aceptado enero 2015)*

Palabras clave: éteres de bifenilos polibromados, retardantes de flama, aguas residuales, lodos residuales

#### RESUMEN

Los éteres de bifenilos polibromados (PBDE, por sus siglas en inglés) son un grupo específico de contaminantes emergentes que se caracterizan por ser lipofílicos, hidrofóbicos, bioacumulables y resistentes a la biodegradación. La familia de PBDE consiste de 209 isómeros o congéneres y su estructura química, persistencia y distribución en el ambiente siguen patrones muy similares a los polibromobifenilos (PBB) y a los polichlorobifenilos (PCB). El uso principal de los PBDE es como retardantes de flama y son añadidos a aparatos electrónicos y electrodomésticos, a textiles, muebles, alfombras, materiales de construcción y polímeros. Norteamérica es mundialmente el principal consumidor de la mezcla industrial penta-BDE, la cual es considerada la más tóxica para el humano y el ambiente. Los niveles más elevados en aguas y lodos han sido reportados en Norteamérica, especialmente en EUA. Las concentraciones de PBDE detectadas en afluentes de aguas residuales en Juárez, México, son equiparables a las reportadas en EUA. Aún no existen regulaciones ambientales para el monitoreo, uso y disposición de PBDE. Sin embargo algunos países están eliminando o disminuyendo la producción y uso de estos compuestos. Los objetivos de este documento fueron revisar los aspectos más importantes de este tipo de contaminantes, analizar las concentraciones previamente reportadas en aguas tratadas y lodos residuales y verificar su normatividad en el caso particular de México.

Key words: polybrominated diphenyl ethers, flame retardants, wastewater, sewage sludge

#### ABSTRACT

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a specific group of emerging contaminants. These compounds are lipophilic, hydrophobic, nondegradable, and tend to bioaccumulate. The family of PBDEs consists of 209 isomers or congeners and their chemical structure, persistence and distribution in the environment follow similar patterns than the polybrominated biphenyls (PBBs) and the polychlorinated biphenyls (PCBs). The main application of PBDEs is as flame retardants. They are added to electronics, appliances, textiles, furniture, carpets, construction materials and polymers. Globally, North America is the main consumer of the most toxic BDEs mix (penta-BDE) for

humans and environment. The highest concentrations of PBDEs have been reported in the USA in wastewater and sewage sludge. In Ciudad Juarez, Mexico, similar concentrations of PBDEs to those of the USA were found in wastewater influents. There are no regulations for PBDEs monitoring, usage and disposal. However, some countries have eliminated and decreased the production and usage of this type of compounds. The aims of this paper were to review the most important aspects of these pollutants, to analyze the concentrations previously reported in wastewater and sewage sludge and to verify its environmental regulations in Mexico.

## INTRODUCCIÓN

Para satisfacer la creciente demanda de la población mundial, miles de productos se elaboran diariamente, ocasionando un aumento descontrolado en las emisiones de contaminantes químicos al ambiente. Algunos de éstos son tóxicos, persistentes, bioacumulables y biomagnificables, como es el caso de los contaminantes orgánicos persistentes (COP).

Algunos COP son considerados “contaminantes emergentes” y representan un riesgo a la salud y al ambiente. Además, provienen de fuentes de emisión que aún no han sido estudiadas a detalle y se carece de estudios sobre su toxicidad y persistencia en el ambiente. Algunos ejemplos de estos contaminantes son varios fármacos, productos de uso personal y de belleza, surfactantes, retardantes de fuego, esteroides, hormonas y derivados de los procesos de desinfección. Estos productos corresponden en la mayoría de los casos a contaminantes que pueden ser candidatos a regulación, sin embargo se requiere de una amplia investigación sobre sus efectos potenciales en la salud (USEPA 2014, USGS 2014).

En algunos casos se asume que varios de los COP han sido descargados al ambiente por periodos prolongados pero no se habían detectado debido a la poca información y a la carencia de métodos analíticos para detectar bajas concentraciones en diferentes matrices (USGS 2014). Los métodos analíticos más comunes para la detección de COP incluyen: cromatografía de gases-espectroscopia de Masas (GC/MS; para aire, lodos, pescado y tejidos animales), cromatografía de gases-captura de electrones (para agua y sedimentos) y técnicas de alta resolución (para tejidos de pescado y otras aplicaciones específicas; ATSDR 2004).

Según el método 1614 de la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de América (EPA, por sus siglas en inglés), los límites de detección y cuantificación establecidos para el análisis de éteres de bifenilos polibromados en agua, sedimentos y tejidos son generalmente dependientes del nivel de

interferencia y ruido más que de los límites instrumentales debido a que puede existir riesgo de contaminación. Lo anterior porque las concentraciones presentes en las muestras pueden llegar a ser tan bajas como partes por cuatrillón (ppq). Un método analítico ampliamente empleado para la detección del isómero BDE-209 es la cromatografía de gases de alta resolución acoplada a la espectroscopia de masas de alta resolución (HRGC/HRMS, por sus siglas en inglés). Este equipo aumenta la resolución del analito, sin embargo su adquisición y operación implica un costo elevado (USEPA 2007).

La mayoría de estos contaminantes emergentes también han sido reconocidos como disruptores hormonales, los cuales son un grupo de compuestos químicos clasificados por la EPA como posibles agentes cancerígenos (USEPA 2014). En la actualidad es complicado predecir los efectos de los COP en la salud de los humanos, organismos acuáticos y ambiente debido a que no se tiene suficiente información de incidencia, contribución de riesgo y datos ecotoxicológicos. Comúnmente, los contaminantes emergentes están presentes en el medio en concentraciones tan bajas como lo son partes por trillón (ppt). Sin embargo, aún concentraciones tan bajas pueden impactar directamente al ambiente y a la salud del humano, pues tienen la cualidad de ser bioacumulables y biomagnificables, lo que significa que llegan a incrementarse en el medio u organismo portador a través del tiempo.

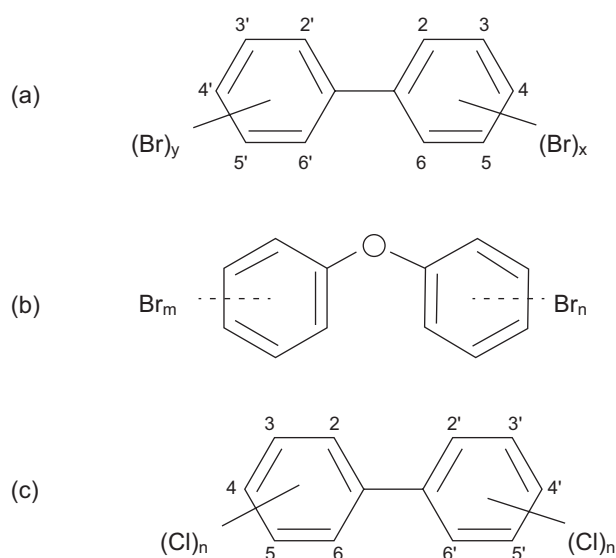
### Éteres de bifenilos polibromados (PBDE)

Los éteres de bifenilos polibromados (PBDE, por sus siglas en inglés) son compuestos químicos utilizados como retardantes de flama y comenzaron a industrializarse poco después de la prohibición de otros dos retardantes de flama en los Estados Unidos de América (EUA): los bifenilos policlorados (PCB, por sus siglas en inglés) y los bifenilos polibromados (PBB, por sus siglas en inglés) debido a sus efectos toxicológicos (Król *et al.* 2012). Estos compuestos están clasificados como contaminantes emergentes (USGS 2014).

Debido a sus características químicas, los compuestos halogenados son una opción viable para la producción de retardantes de flama ya que son muy efectivos para generar radicales libres porque reaccionan con el oxígeno del aire con lo que se disminuye la propagación del fuego. Los principales criterios para usar un compuesto como retardante de flama son, que sea estable durante todo el tiempo de vida del producto y que sea compatible con los materiales en los que se aplica. Existen cuatro compuestos halogenados que actúan eficientemente como retardantes de flama y su eficiencia se incrementa con el tamaño de la molécula ( $I > Br > Cl > F$ ). Sin embargo, no todos los halógenos son recomendables para ser empleados para este tipo de productos. Por ejemplo, los compuestos fluorados son muy estables, pero se descomponen a temperaturas mucho más elevadas que la materia orgánica lo que ocasiona que el halógeno sea liberado después de que ocurre la combustión. Los compuestos iodados no son estables ya que se descomponen a temperaturas ligeramente altas por lo que son ineficientes para este propósito. Consecuentemente, los compuestos halogenados comúnmente empleados como retardantes de flama son los organoclorados y los organobromados, que tienen alta eficiencia y baja descomposición a temperaturas elevadas (de Wit 2002, Alaei *et al.* 2003, Watanabe 2003). Con base en el criterio de selección del tamaño de la molécula, los compuestos usados con mayor frecuencia para la fabricación de retardantes de flama son los organobromados, en los que el bromo es el principal componente y no existe restricción o regulación ambiental alguna para su empleo, razón por la que es necesario revisar sus aplicaciones y posibles impactos ambientales.

Los PBDE tienen una estructura molecular similar a los PBB y PCB. Como se muestra en la **figura 1**, se caracterizan por tener un alto peso molecular y un rango de  $K_{ow}$  de 5 a 10, son compuestos hidrofóbicos bioacumulables y resistentes a la biodegradación. La familia de los PBDE consiste de 209 éteres de bifenilos bromados (BDE, por sus siglas en inglés), que son isómeros también llamados congéneres. Estos isómeros se clasifican de acuerdo con el número de átomos de bromo existentes en la estructura química. Los compuestos con menor número de átomos de bromo son las clases tetra, penta y hexa, que presentan una alta afinidad por los lípidos, de manera que pueden acumularse en los tejidos de animales y humanos (ATSDR 2004).

Los PBDE se emplean como retardantes de flama y son aplicados en la industria de los electrónicos,



**Fig. 1.** Estructura química de: (a) Bifenilos polibromados (PBB), (b) Éteres de bifenilos polibromados (PBDE) y (c) Bifenilos policlorados (PCB).

electrodomésticos, textiles, muebles, alfombras, materiales de construcción y polímeros con la finalidad de hacer más lento el consumo del producto al estar en contacto con el fuego (Siddiqi *et al.* 2003, ATSDR 2004). Como consecuencia del desgaste de los materiales que los contienen y de la aplicación excesiva de estos químicos, grandes cantidades de PBDE son liberados al ambiente, acumulándose en sedimentos y organismos vivos, incluyendo a los humanos (USEPA 2014).

Los PBDE se han asociado con tumores, toxicidad neurológica y desestabilización del sistema hormonal tiroideo, efectos similares a los anteriormente observados por la toxicidad de los PCB. Los PBDE se consideran potentes disruptores hormonales causantes de déficit del neurodesarrollo y posiblemente de cáncer (Ikonomou *et al.* 2002). Estudios de laboratorio demostraron que la exposición de fetos humanos a PBDE pueden alterar las células cerebrales (Betts 2010). Además, se ha demostrado la tendencia de estos compuestos a acumularse en el cerebro y en células neurales. Por ejemplo, la exposición a BDE-99 reduce la circulación de niveles de tiroxina y afecta los niveles de reproducción en ratas (Peng *et al.* 2007). En lo referente a estudios toxicológicos se carece de información acerca de cómo actúan estos compuestos químicos sobre los sistemas respiratorio, cardiovascular, gastrointestinal, inmunológico, hepático, renal, y respiratorio o en el desarrollo de los seres humanos después de estar expuestos a los PBDE (ATSDR 2004).

### Producción global de PBDE

Los PBDE comenzaron a utilizarse como productos retardantes de flama a partir de 1960, sin embargo la producción a nivel industrial inició en 1970 en Alemania (Snedeker 2007). Estos productos se comercializan como mezclas industriales bajo los nombres de éteres de pentabromodifenilos (penta-BDE), éteres de octabromodifenilos (octa-BDE) y éteres de decabromodifenilos (deca-BDE). La composición y nombre comercial de estos productos se muestra en el **cuadro I**.

El consumo de polímeros retardantes de flama fabricados para la industria eléctrica, automotriz y textil, así como para equipos electrónicos y material de construcción se ha incrementado en las últimas décadas. La demanda de estos productos se duplicó de 145 000 ton en 1990 a 310 000 ton en el año 2000 (La Guardia *et al.* 2006, Clarke *et al.* 2008).

Actualmente existen ocho empresas productoras de PBDE en Europa, EUA y Japón. La producción global anual de PBDE se estima en alrededor de 67 000 ton (13 % penta-, 5.7 % octa- y 82 % deca-BDE). Norteamérica es el principal consumidor a nivel mundial ya que utiliza el 95 % del producto total de la mezcla penta-BDE (Rahman *et al.* 2001, Siddiqi *et al.* 2003). Los productos “penta” se emplean principalmente en esponjas de poliuretano flexible instalado debajo de las alfombras, en muebles (tapices) y ropa de cama. La formulación “octa” se usa como aditivo en polímeros en plásticos de hogares y equipo de oficina. La mezcla “deca” se añade a una gran variedad de polímeros usados en electrónicos como lo son televisiones, computadoras y electrodomésticos, también se

adiciona en la creación de poliestireno de alto impacto y en productos textiles (La Guardia *et al.* 2006, Connors 2008,).

### Contaminación ambiental por PBDE

Los PBDE que entran al ambiente provienen de la producción, uso y disposición final de los artículos que los contienen. Como estos compuestos no están químicamente unidos al material se pueden desprender fácilmente y ser liberados al medio. Las principales fuentes de contaminación son computadoras, aparatos electrónicos, electrodomésticos, muebles, desgaste de alfombras e infiltraciones de desechos electrónicos a los mantos acuíferos (Román 2007). Son transportados en el aire con el polvo, lluvia o nieve. Debido a que la degradación de los PBDE es muy lenta, estas sustancias permanecen en el suelo por varios años (Siddiqi *et al.* 2003). Los PBDE de alto peso molecular, baja volatilidad y poca solubilidad en agua son adsorbidos en los sedimentos, por lo que éstos son el medio donde la mayoría de dichos compuestos se acumula con facilidad. Por otro lado, los compuestos con menor número de átomos de bromo son más volátiles y solubles en agua, por lo que su migración y bioacumulación en el ambiente se facilita (Watanabe 2003).

El mayor reto para comprender los procesos de difusión de estos contaminantes es que existe una amplia gama de mezclas industriales de PBDE y éstas no siempre contienen los mismos isómeros. Por lo tanto es difícil predecir su comportamiento en el ambiente y sus formas de transporte. Por ejemplo, se han detectado altas concentraciones de estos compuestos en la cadena trófica, agua y biota

**CUADRO I.** MEZCLAS COMERCIALES DE ÉTERES DE BIFENILOS BROMADOS (BDE) Y SU COMPOSICIÓN EN PORCENTAJE DE ISÓMEROS CONSTITUYENTES

| Producto técnico | Nombre comercial              | Porcentaje de isómeros presentes en mezclas comerciales |           |          |           |          |          |          |
|------------------|-------------------------------|---|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------|
|                  |                               | Tetra BDE   | Penta BDE | Hexa BDE | Hepta BDE | Octa BDE | Nona BDE | Deca BDE |
| Penta-BDE        | DE-71 y Bromkal-705DE         | 24-38   | 50-60     | 4-8      |           |          |          |          |
| Octa-BDE         | DE-79 y Bromkal 79-8DE        |   |           | 10-12    | 44        | 31-35    | 10-11    | <1       |
| Deca-BDE         | Saytex 102 E y Bromkal 82-0DE |   |           |          |           |          | < 3      | 97-98    |

Adaptado de Wit (2002) y la Guardia *et al.* (2006).

en lugares alejados de la civilización, donde ningún tipo de químico es empleado o fabricado, como en el Ártico (Su *et al.* 2007).

El **cuadro II** muestra las concentraciones de PBDE reportadas en diferentes muestras ambientales. Los PBDE comúnmente detectados en el medio y en la cadena trófica son los BDE: -47, -99, -100, -138, -153, -154, -183 y -209, siendo BDE-47>BDE-99>BDE-100 los más abundantes. Las rutas de exposición más comunes para el ser humano son a través de la cadena alimenticia, principalmente por el consumo de productos susceptibles de estar contaminados como la carne, el pescado, los huevos, la leche, el agua, y por la exposición al polvo en lugares cerrados (Allen *et al.* 2008).

### PBDE en agua, aguas residuales y lodos

A nivel mundial, el suministro y la calidad del agua son cada día más limitados. Una de las opciones más viables para el abastecimiento de este recurso es el empleo de las aguas residuales tratadas. En EUA y Australia, el uso de este tipo de agua no sólo es para fines de irrigación, sino también para la recarga sintética de acuíferos, el riego de parques y jardines, la

construcción y el enfriamiento de equipos industriales (Rocha-Gutiérrez y Lee 2012, Meehan *et al.* 2013, Water Research Foundation 2013).

### Aguas residuales

Debido a que las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no están diseñadas para remover todos los contaminantes presentes en el agua, son una fuente probable de contaminación de compuestos orgánicos, debido a que los efluentes posiblemente contaminados desembocan a otros cuerpos de agua o son reinyectados en mantos acuíferos (Rocha-Gutiérrez y Lee 2012). Compuestos tóxicos tales como las dibenzo para-dioxinas policlorinadas (PCDD), los dibenzofuranos policlorinados (PCDF), los bifenilos policlorados (PBC), los pesticidas clorados, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y los retardantes de flama (entre ellos los PBDE) se han reportado en las PTAR (Moon *et al.* 2012, Rocha-Gutiérrez y Lee 2013). Los PBDE comúnmente detectados en aguas y lodos residuales son BDE-47, BDE-99, BDE-100 y BDE-209 (Song *et al.* 2006, Clarke *et al.* 2008). Se han realizado varios estudios para analizar los niveles de PBDE

**CUADRO II.** ÉTERES DE BIFENILOS POLIBROMADOS (PBDE) COMÚNMENTE DETECTADOS EN MUESTRAS AMBIENTALES

| Muestra ambiental  | Isómero                           | Concentración | Unidades          | Referencia                 |
|--|-----------------------------------|---------------|-------------------|----------------------------|
| Lodos residuales (El Paso, Texas, EUA y Palo Alto California, EUA)     | BDE-47, 49, 99, 100               | 165-757       | ng/g (seco)       | Rocha-Gutiérrez y Lee 2013 |
|  | BDE-209                           | 1 010-1 440   | ng/g (seco)       | North 2004                 |
| Agua superficial (Lago Michigan, EUA)                                  | BDE-47,66, 99, 100, 153,154       | 0.2-10        | pg/L              | Streets <i>et al.</i> 2006 |
| Aguas residuales (efluente) (Frontera Cd. Juárez-El Paso, Texas EUA)   | BDE-47, 99, 100                   | 3-209         | ng/L              | Rocha-Gutiérrez y Lee 2013 |
| Aguas residuales (influyente) (Frontera Cd. Juárez-El Paso, Texas EUA) | BDE-47, 99, 100                   | 30-342        | ng/L              | Rocha-Gutiérrez y Lee 2013 |
| Aire en ambientes cerrados (Ottawa, Canadá)                            | BDE-47, 85, 99, 100, 153,154, 183 | 44-1 800      | ng/g              | Wilford <i>et al.</i> 2005 |
|  | BDE-209                           | 105           | pg/m <sup>3</sup> | Gouin <i>et al.</i> 2006   |
| Sedimentos (Lago Erie, Frontera EUA-Canadá)                            | BDE-47, 99                        | 148           | ng/g (seco)       | Samara <i>et al.</i> 2006  |
| Animales marinos (ballenas) (San Francisco, California, EUA)           | BDE-47, 99, 100, 153, 154         | 86-8 325      | ng/g (lípidos)    | She <i>et al.</i> 2002     |
| Peces (Taiwan 6 ríos analizados)                                       | BDE-47, 99, 100, 153, 154         | 31-281        | ng/g (lípidos)    | Peng <i>et al.</i> 2007    |

BDE= éteres de bifenilos bromados

**CUADRO III.** CONCENTRACIONES DE ÉTERES DE BIFENILOS POLIBROMADOS (PBDE) PBDE-47, 99 Y 100 EN AFLUENTE Y EFLUENTE DE PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN DIFERENTES SITIOS

| Área de estudio                      | PBDE en afluente (ng/L) | Efluente (ng/L) | Referencia                     |
|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|
| Orono Main, EUA                      | 440-1 640               | 110-50          | Anderson y MacRae 2006         |
| El Paso, Texas, EUA                  | 22.6-261                | 1.3-22.6        | Rocha-Gutiérrez y Lee 2013     |
| Cd. Juárez, Chihuahua, México        | 40-215                  | 3-91.4          | Rocha-Gutiérrez y Lee 2013     |
| Windsor, Ontario, Canadá             | 19-121                  | 2.8-16          | Song <i>et al.</i> 2006        |
| Noruega (5 PTAR en diferentes áreas) | 6.3-9.3                 | 0.1-0.2         | Vogelsang <i>et al.</i> 2006   |
| Delta del Río de las Perlas, China   | 0.349-11.063            | 0.059-0.228     | Peng <i>et al.</i> 2009        |
| Perth, Australia                     | 13-20                   | < 2             | Clarke <i>et al.</i> 2010      |
| Roskilde, Dinamarca                  | ND                      | 0.06-0.42       | Christensen <i>et al.</i> 2003 |

ND = no disponible

en PTAR. En el **cuadro III** se muestran algunos sitios estudiados con sus respectivas concentraciones en afluentes y efluentes. De manera global, en las PTAR localizadas en EUA (Orono, Main y El Paso, Texas) se han reportado concentraciones elevadas de los BDE: 47, 99 y 100, seguidas por México (Ciudad Juárez), Canadá, Noruega, China, Australia y Dinamarca.

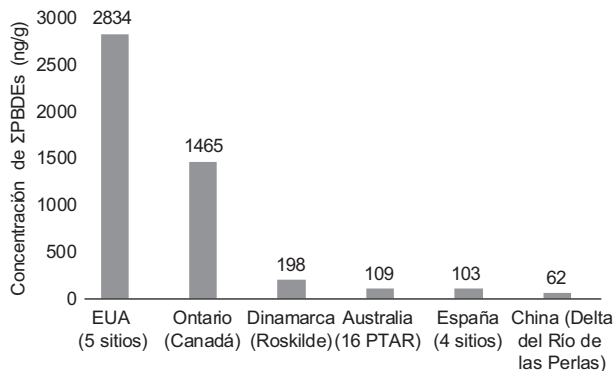
### Lodos residuales

La principal preocupación de la contaminación de PBDE en aguas y en sólidos es que éstos se incorporan a la cadena trófica, lo que implica un riesgo para la salud. De acuerdo con Song *et al.* (2006), el uso de lodos residuales provenientes de las PTAR se ha incrementado en Norteamérica. Se estima que en Canadá se producen aproximadamente 38 700 ton de lodos cada año, de los cuales cerca del 43 % son empleados como fertilizantes. En EUA, aproximadamente el 60 % y en Europa el 34 % de la producción total son destinados al mismo uso, aunque EUA está reduciendo el uso de los lodos como fertilizantes debido a las altas concentraciones de contaminantes detectadas, entre los que están los isómeros pertenecientes al grupo penta-BDE (Song *et al.* 2006).

Las PTAR juegan un papel muy importante en la transferencia de PBDE ya que se consideran una ruta de exposición. Un estudio realizado en Japón confirmó la presencia de PBDE en cultivos de espinacas, papas y zanahorias con concentraciones de 134.0, 47.6 y 38.4 pg/g, respectivamente (Ohta *et al.* 2002). Como se mencionó, los fenómenos de transporte y depósito de los PBDE son complicados de entender, podría suponerse que los niveles alcanzados en Japón son debido al riego de las cosechas con aguas residuales tratadas que pudieran contener PBDE y los contaminantes se acumularon y magnificaron en

los lodos y posteriormente fueron absorbidos por los vegetales. Los autores hacen estas suposiciones con base en la evidencia presentada por Vrkoslavová *et al.* (2010), quien encontró que la planta de tabaco cultivada con lodos contaminados con PBDE es capaz de acumularlos. Mueller *et al.* (2006) reportaron que plantas como los rábanos y las calabazas tienen la habilidad de bioacumular BDE-47, BDE-99 y BDE-100 en raíces y tallos.

Respecto a las concentraciones de PBDE en lodos residuales, al igual que en afluentes se ha confirmado que los niveles más elevados se han reportado en Norteamérica (EUA y Canadá; Hale *et al.* 2003, North 2004, Anderson y MacRae 2006, Song *et al.* 2006, Rocha-Gutiérrez y Lee 2013) seguidos por Europa (Dinamarca y España; Christensen *et al.* 2003, Eljarrat *et al.* 2008), Australia (Clarke *et al.* 2008) y Asia, específicamente China (Peng *et al.* 2009). Las concentraciones promedio de los PBDE 47, 99 y 100 en lodos residuales se muestran en la **figura 2**.



**Fig. 2.** Concentraciones máximas (ng/g) de los éteres de bifenilos polibromados ΣPBDE 47, 99 y 100 reportadas en lodos residuales y sedimentos de algunos sitios analizados. PTAR = Plantas de tratamiento de aguas residuales.

### Legislación ambiental

Los PBDE no están regulados, no hay un límite máximo establecido por alguna agencia ambiental en el mundo para proteger la salud del humano o algún nivel permisible para su descarga al medio. Las mezclas comerciales de penta-BDE y octa-BDE ya no se producen o se venden en EUA, sin embargo la mezcla deca-BDE continúa siendo elaborada en EUA y vendida en todo el mundo (Schechter *et al.* 2006).

En agosto del año 2004, las mezclas comerciales penta-BDE y octa-BDE se prohibieron en Europa debido a los posibles efectos toxicológicos observados en animales de laboratorio. Ese mismo año los productores europeos evitaron fabricar productos que pudieran contener parte de la mezcla penta-BDE (Wilford *et al.* 2005). En diciembre del mismo año, EUA cesó voluntariamente la producción de penta-BDE y octa-BDE (He *et al.* 2013). Conjuntamente, los gobiernos de Hawaii y California prohibieron la elaboración, procesamiento o venta de sustancias o artículos que contengan más de 0.1 % de su constitución de penta-BDE. A pesar de que las mezclas penta-BDE y octa-BDE han sido prohibidas todavía existe una extensa gama de productos en el mercado que los contienen.

En el año 2007 se publicó un informe por parte del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y la evaluación de la gestión de riesgos de los éteres de tetra y pentabromodifenilos de calidad comercial. En dicho documento se concluyó que probablemente los componentes de esta mezcla, debido a sus características y a su propagación en el ambiente producen efectos perjudiciales para la salud de las personas y el ambiente (PNUMA 2007). Se decidió enmendar la parte I del anexo A del Convenio e incluir especificaciones para su fabricación y uso.

En abril de 2008, la Corte de Justicia de Europa prohibió el uso y venta de deca-BDE. En Washington, EUA, también se prohibió el uso de esta mezcla en colchones, muebles y electrodomésticos producidos o vendidos en ese estado (Betts 2008).

La EPA es el organismo norteamericano encargado de la regulación de bifenilos polibromados bajo la Ley de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA, por sus siglas en inglés). Este organismo ha implementado el seguimiento del manejo de los bifenilos polibromados a través de reportes incluidos en la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos (RCRA, por sus siglas en inglés). A su vez, la Administración de Alimentos y Drogas de los Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés) bajo la Ley de Alimentos, Drogas y Cosméticos, regula a los bifenilos polibromados como contaminantes ambientales inevitables. En colaboración con los Centros para el Control de

Enfermedades (CDC) y el Departamento de Salud Pública del Estado de Michigan, la FDA monitorea a largo plazo los efectos de la exposición aguda a bifenilos polibromados en la salud humana. La Administración para la Salud y Seguridad Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA, por sus siglas en inglés) regula a los bifenilos polibromados bajo el Estándar de Comunicación de Riesgos y los considera como un riesgo químico en los laboratorios (Barrera *et al.* 2007).

### El caso particular de México

No se tienen datos acerca de la demanda y consumo de PBDE en México, pero se asume que es menor que la demanda ejercida por EUA y Canadá. Sin embargo, una gran variedad de productos fabricados en EUA, principalmente electrónicos, automóviles, muebles y ropa, entre otros, son exportados a México (Hale *et al.* 2003). Los trabajos de investigación relacionados con la presencia o monitoreo de contaminantes emergentes en México aún es escasa. Se tienen documentados en total cuatro estudios enfocados a PBDE, dos en PTAR (Rocha-Gutiérrez y Lee 2012, 2013), uno en sangre humana (Pérez-Maldonado *et al.* 2009) y uno en huevos de halcón (Mora *et al.* 2011). Rocha-Gutiérrez y Lee (2012) investigaron la presencia y concentración de los PBDE comúnmente detectados en muestras ambientales como lo son BDE-47, 99 y 100 en PTAR. En dicho estudio se analizaron los afluentes y efluentes de dos PTAR localizadas en Ciudad Juárez, Chihuahua, México. Los resultados indicaron que los isómeros BDE-47, BDE-99 y BDE-100 fueron detectados en todos los afluentes en un rango de 40-215 ng/L. Los mismos BDE fueron detectados con concentraciones de hasta 91.4 ng/L en los efluentes (Rocha-Gutiérrez y Lee 2012). Con referencia a la regulación de PBDE en México, Román (2007) indica que no se requiere reportar el uso de cualquiera de las tres mezclas de PBDE al Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC). Sin embargo, se está trabajando en la propuesta del manejo adecuado de desechos electrónicos ya que éstos son considerados como una de las principales fuentes de contaminación de PBDE en el país.

Por estas razones, los autores de este artículo consideran que es necesario continuar el monitoreo de los contaminantes emergentes en México, en particular de los PBDE, pues la evidencia científica de que producen efectos negativos en la salud y en el medio ambiente se va incrementando. Se recomienda realizar más estudios en diferentes medios para poder aportar evidencia de que están presentes y podrían representar un riesgo tanto para el ambiente como para los seres

vivos, principalmente el humano. Dicha información podría ser útil para aumentar la base de datos del registro de este tipo de contaminantes en este país y para contribuir a su futura regulación a nivel mundial.

## CONCLUSIONES

Los contaminantes emergentes han sido un tema controversial en los últimos 20 años, cada vez se tiene más información acerca de sus fenómenos de transporte, comportamiento en el ambiente y efectos adversos en los seres vivos. Los PBDE son retardantes de flama elaborados a base de bromo y son clasificados como contaminantes emergentes y disruptores hormonales. Son compuestos químicos muy similares en propiedades físicas y químicas a los PBB y PCB, los cuales fueron prohibidos en EUA a finales de los años 70 debido a sus efectos tóxicos similares a los reportados para los PBDE. Existen tres diferentes tipos de mezclas bajo las cuales se comercializan los PBDE, que son penta-BDE, octa-BDE y deca-BDE. Según la evidencia científica, la mezcla penta-BDE es la más peligrosa para el ambiente y para el ser humano.

Norteamérica, principalmente EUA, es el principal consumidor de PBDE y por consiguiente es la región donde se han encontrado las concentraciones más elevadas de estos contaminantes. Las PTAR son fuentes de contaminación de compuestos orgánicos y de disruptores endócrinos debido a que no están diseñadas para removerlos y sus efluentes desembocan en otros cuerpos de agua o son reinyectados en los mantos acuíferos. Los PBDE detectados con mayor frecuencia en muestras ambientales (como aguas y lodos residuales) son BDE-47, BDE-99, BDE-100 y BDE-209. Respecto a México, los niveles de PBDE en PTAR son elevados comparados con los niveles previamente reportados en Europa, Australia y Asia.

No existen regulaciones ambientales para la elaboración, uso y disposición de los PBDE. Sin embargo, se ha comenzado a trabajar en esta área ya que estos contaminantes deben ser considerados como sustancias de prioridad ambiental, pues ya han sido calificados como los PCB del futuro y representan un posible grupo de candidatos a regular.

## REFERENCIAS

- Alaee M., Arias P., Sjödin A. y Bergman A. (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.
- Allen J.G., McClean M.D., Stapleton H.M. y Webster T.F. (2008). Critical factors in assessing exposure to PBDEs via house dust. *Environ. Int.* 34, 1085-1091.
- Anderson T.D. y MacRae J.D. (2006). Polybrominated diphenyl ethers in fish and wastewater samples from an area of the Penobscot River in central Maine. *Chemosphere* 62, 1153-1160.
- ATSDR (2004). Toxicological profile for polybrominated biphenyl and polybrominated diphenyl ethers. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services [en línea]. <http://www.atsdr.cdc.gov/PHS/PHS.asp?id=899&tid=94> 17/05/2014.
- Barrera J., Castro J. y Gavilán A. (2004). Los retardantes de flama polibromados ¿nuevas sustancias de prioridad ambiental? *Gaceta Ecológica* 72, 45-52 [en línea]. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=53907204> 14/05/2014.
- Betts K.S. (2008). New thinking on flame retardants. *Environ. Health Prospect.* 116, 210-213.
- Betts K.S. (2010). Brain Drain? PBDEs Alter Development of Human Brain Cells. *Environ. Health Prospect.* 118, 173.
- Christensen J.H., Groth B.S., Vikelsøe J. y Vorkamp K. (2003). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sewage sludge and wastewater, method development and validation. Reporte No. 481 [en línea]. [http://www.dmu.dk/1\\_viden/2\\_Publikationer/3\\_fagrporter/rappporter/FR481.pdf](http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrporter/rappporter/FR481.pdf) 15/06/2014.
- Clarke B., Porter N., Symons R., Marriott P., Ades P., Stevenson G. y Blackbeard J. (2008). Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in Australian sewage sludge. *Chemosphere* 73, 980-989.
- Clarke B., Porter N., Symons R., Marriott P., Stevenson G. y Blackbeard J. (2010). Investigating the distribution of polybrominated diphenyl ethers through an Australian wastewater treatment plant. *Sci. Total Environ.* 408, 1604-1611.
- Connors D. (2008). Polybrominated diphenyl ether (PBDEs) Flame retardants biennial report to the Oregon Legislature. Office of Environmental Public Health. Reporte, febrero 2008. Portalnd, EUA, 23 pp. [en línea]. [http://www.dica.unict.it/users/gmancini/PRIN2007/Unita/Unita%20FI/download/PBDE\\_final%20report\\_feb08.pdf](http://www.dica.unict.it/users/gmancini/PRIN2007/Unita/Unita%20FI/download/PBDE_final%20report_feb08.pdf).
- De Wit C.A. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, 583-624.
- Eljarrat E., Marsh G., Labandeira A. y Barceló D. (2008). Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils. *Chemosphere* 71, 1079-1086.



- Hale R. C., Alaee M., Manchester-Neesvig J. B., Stapleton H. M. y Ikononou M. G. (2003). Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment. *Environ. Int.* 29, 771-779.
- He W., Qin N., Kong X., Liu W., He Q., Ouyang H. y Xu F. (2013). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the surface sediments and suspended particulate matter (SPM) from Lake Chaohu, a large shallow Chinese lake. *Sci. Total Environ.* 463, 1163-1173.
- Ikononou M.G., Rayne S., Fischer M., Fernández M.P. y Cretney W. (2002). Occurrence and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from coastal British Columbia, Canada. *Chemosphere* 46, 649-663.
- Król S., Zabiegała B. y Namieśnik J. (2012). PBDEs in environmental samples: sampling and analysis. *Talanta* 93, 1-17.
- La Guardia M. J., Hale R.C. y Harvey E. (2006). Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDEs) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDEs technical flame-retardant mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6247-6254.
- Meehan K., Ormerod K.J. y Moore S.A. (2013). Remaking waste as water: The governance of recycled effluent for potable water supply. *Water Alternatives* 6, 67-85.
- Moon H.B., Choi M., Yu J., Jung R.H. y Choi H.G. (2012). Contamination and potential sources of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water and sediment from the artificial Lake Shihwa, Korea. *Chemosphere* 88, 837-843.
- Mora M. A., Baxter C., Sericano J. L., Montoya A. B., Gallardo J. C. y Rodríguez-Salazar J. R. (2011). PBDEs, PCBs, and DDE in eggs and their impacts on aplomado falcons (*Falco femoralis*) from Chihuahua and Veracruz, Mexico. *Environ. Pollut.* 159, 3433-3438.
- Mueller K.E., Mueller-Spitz S.R., Henry H.F., Vonderheide A.P., Soman R. S., Kinkle B.K. y Shann J.R. (2006). Fate of pentabrominated diphenyl ethers in soil: abiotic sorption, plant uptake, and the impact of interspecific plant interactions. *Environ.Sci. Technol.* 40, 6662-6667.
- Ohta S., Ishizuka D., Nishimura H., Nakao T., Aozasa O., Shimidzu Y. y Miyata H. (2002). Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan. *Chemosphere* 46, 689-696.
- Peng J.H., Huang C.W., Weng Y.M. y Yak H.K. (2007). Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan. *Chemosphere* 66, 1990-1997.
- Peng X., Tang C., Yu Y., Tan J., Huang Q., Wu J. y Mai B. (2009). Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl River Delta, South China. *Environ. Int.* 35, 303-309.
- Pérez-Maldonado I.N., Ramírez-Jiménez M. del R., Martínez-Arévalo L.P., López-Guzmán O.D., Athanasiadou M., Bergman A. y Díaz-Barriga F. (2009). Exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mexican children. *Chemosphere* 75, 1215-1220.
- PNUMA (2007). Informe del Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes sobre la labor realizada en su tercera reunión. Evaluación de la gestión de riesgos del éter de pentabromodifenilo de calidad comercial. Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Informe. Ginebra, Suiza, 21 pp.
- Rahman F., Langford K. H., Scrimshaw M. D. y Lester J. N. (2001). Polybrominated diphenyl ether (PBDEs) flame retardants. *Sci. Total Environ.* 275, 1-17.
- Rocha-Gutiérrez B. y Lee W.Y. (2012). Determination and comparison of polybrominated diphenyl ethers in primary, secondary, and tertiary wastewater treatment plants. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 92, 1518-1531.
- Rocha-Gutiérrez B. y Lee W.Y. (2013). Investigation of polybrominated diphenyl ethers in wastewater treatment plants along the U.S. and Mexico border: A trans-boundary study. *Water Air Soil Pollut.* 224, 1-13.
- Román Moguel G. J. (2007). Diagnóstico sobre la basura electrónica en México. Instituto Nacional de Ecología [en línea]. [http://www.inecc.gob.mx/descargas/diag\\_basura\\_electronica.pdf](http://www.inecc.gob.mx/descargas/diag_basura_electronica.pdf) 16/06/2014.
- Schechter A., Pöpke O., Harris T. R., Tung K. C., Musumba A., Olson J. y Birnbaum L. (2006). Polybrominated diphenyl ether (PBDEs) Levels in an expanded market basket survey of U.S. food and estimated PBDEs dietary intake by age and sex. *Environ. Health Perspect.* 114, 1515-1520.
- Siddiqi M.A., Laessing R. y Reed K. (2003). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): New pollutants – Old diseases. *J. Clin. Med. Res.* 1, 281-290.
- Snedeker S. (2007). PBDEs–Polybrominated diphenyl ethers. Program on breast cancer and environmental risk factors (BCERF). Cornell University, Sprecher Institute for Comparative Cancer Research. [en línea]. <http://envirocancer.cornell.edu/pbde/brief.pdf> 15/05/2014.
- Song M., Chu S., Letcher R. J. y Seth R. (2006). Fate, partitioning, and mass loading of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) during the treatment processing of municipal sewage. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6241-6246.
- Su Y., Hung H., Sverko E., Fellin P. y Li H. (2007). Multi-year measurements of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Arctic atmosphere. *Atmos. Environ.* 41, 8725-8735.

- USEPA (2007). Method 1614 brominated diphenyl ethers in water soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS. Office of Water, United States Environmental Protection Agency. Método. Washington, DC, EUA, pp. 1-84.
- USEPA (2014). EPA 505-F-14-006. Technical fact sheet polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated biphenyls (PBBs). Office of Solid Waste and Emergency Response. Hoja Técnica. Washington, DC, EUA, pp. 1-7.
- USGS. (2014). United States geological survey. Emerging contaminants in the environment [en línea]. <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/> 18/05/2014.
- Vogelsang C., Grung M., Jantsch T.G., Tollefsen K.E. y Liltved H. (2006). Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water Res.* 40, 3559-3570.
- Vrkoslavová J., Demnerová K., Macková M., Zemanová T., Macek T., Hajslová J. y Stiborová H. (2010). Absorption and translocation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by plants from contaminated sewage sludge. *Chemosphere* 81, 381-386.
- Watanabe I. (2003). Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environ. Int.* 29, 665-682.
- Water Research Foundation (2013). Dual water systems: Characterization and performance for distribution of reclaimed water. Reporte # 433. Washington DC, EUA, pp. 1-263.
- Wilford B. H., Shoeib M., Harner T., Zhu J. y Jones K. C. (2005). Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7027-7035.