



Contaminantes orgánicos y metales pesados en vertidos y sedimentos del Riachuelo, Argentina, 2000

GREENPEACE

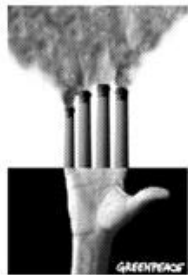
Brigden, K., Labunska, I., Stringer, R., Johnston, P. Santillo, D. & Ashton, J.

Laboratorios de Investigación de Greenpeace, Departamento de Ciencias Biológicas, Universidad de Exeter, Exeter, Reino Unido.

Noviembre 2000

Nota Técnica: 10/00

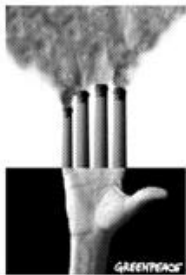
GREENPEACE



CONTENIDOS

Resumen Ejecutivo

- 1 Introducción
 - 2 Programa de Muestreo
 - 3 Resultados y discusión
 - 3.1 Descargas de curtiembres
 - 3.1.1 Curtiembre G.R.D.
 - 3.1.2 Curtiembre Americo Gaita
 - 3.2 Agua de escape y descarga de agua residual combinadas
 - 3.3 Sedimentos de Río
 - 4 Conclusiones
 - 5 Referencias
- Apéndice 1 Perfiles toxicológicos para los contaminantes clave
- Apéndice 2 Curtiembres



RESUMEN EJECUTIVO

La cuenca del Matanza-Riachuelo corre a través de un área altamente industrial y urbanizada de Argentina, hacia el sur de la ciudad de Buenos Aires. En 1997 y 1998 se recolectaron muestras provenientes del sistema del río y de puntos de descargas al río vía desagües pluviales y cloacales, así como provenientes de caños de descarga industrial. Los análisis de estas muestras evidenciaron la extensa contaminación con metales pesados y contaminantes orgánicos.

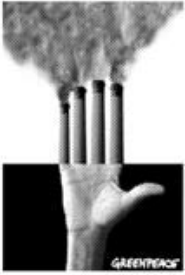
Greenpeace continuó la investigación en agosto y septiembre de 2000 y recolectó varias muestras para determinar la contaminación actual de ciertas áreas. El análisis de estas muestras para contaminantes orgánicos y metales pesados, demostró lo siguiente:

- La contaminación del área con químicos derivados de actividades antropogénicas descritos en informes anteriores, claramente no ha mejorado, y en algunos casos la situación ha empeorado. Esto es cierto para la contaminación derivada de compuestos orgánicos y de varios metales pesados.
- Los sedimentos de río en los sitios revisitados contienen muchos de los contaminantes orgánicos detectados previamente, así como varios compuestos adicionales persistentes y tóxicos, incluyendo los Bifenilos Policlorados (PCB). Los niveles de muchos metales tóxicos que estaban presentes en altos niveles en las muestras recolectadas en 1997 han aumentado en los tres sitios, indicando la reiterada descarga de estos metales.
- Ambas curtiembres muestreadas, G.R.D. y Americo Gaita, continúan descargando altas concentraciones del metal tóxico cromo, un contaminante de curtiembres bien conocido. Los sedimentos en ambos lugares también permanecen contaminados con cromo.
- Además de las entradas de sustancias peligrosas provenientes de efluentes industriales, escurrimientos urbanos de agua y residuos cloacales que están contribuyendo a la entrada de contaminantes orgánicos y metales pesados en el Riachuelo. La situación en el sitio muestreado se ha deteriorado desde 1997, con la identificación de compuestos orgánicos tóxicos persistentes adicionales y los niveles en aumento de muchos metales pesados.

Muchos de los químicos identificados son tóxicos en concentraciones bajas, y algunos tienen el potencial de bioacumularse. Algunos de los químicos que se mencionan en este informe, y en anteriores, son altamente persistentes, y por lo tanto podrán permanecer en el ambiente por un tiempo considerable después de que su descarga cese.



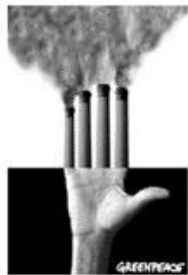
Las recomendaciones hechas en el informe anterior con respecto a soluciones a largo plazo basadas en alternativas de producción limpia, recursos renovables y prevención de la contaminación permanecen claramente sin aplicación, y esto resultó en el creciente deterioro del Riachuelo.



1 INTRODUCCIÓN

La cuenca del Matanza-Riachuelo corre a través de un área altamente industrial y urbanizada de Argentina, hacia el sur de la ciudad de Buenos Aires. En 1997 y 1998 se recolectaron muestras provenientes del sistema del río y de puntos de descargas al río vía desagües pluviales y cloacales, así como provenientes de caños de descarga industrial. Análisis de estas muestras evidenciaron la extensa contaminación con metales pesados y contaminantes orgánicos.

Greenpeace volvió a visitar el río Riachuelo en agosto y septiembre de 2000 y recolectó más muestras para determinar la actual contaminación de ciertas áreas.



2 PROGRAMA DE MUESTREO

Se recolectaron nueve muestras, incluyendo dos descargas industriales y sedimentos asociados, una muestra de un vertido pluviocloacal y sedimentos asociados, y tres muestras de sedimentos del río. Una descripción detallada de la recolección, preparación y procedimientos analíticos de las muestras en "Identificación y trascendencia ambiental de los contaminantes orgánicos y de los metales pesados hallados en las muestras de agua y sedimentos tomadas en la Cuenca Matanza-Riachuelo, Argentina 1997" (Stephenson *et al.* 1998).

Los detalles de las muestras recolectadas para el presente informe y las muestras recolectadas en los mismos sitios como se describen en los informes previos se dan en la Tabla 1. En esta tabla, las muestras se acomodan bajo el orden desde aquellas recolectadas en el extremo río arriba hasta aquellas recolectadas en el extremo río abajo.

Número de Muestra (2000)	Número de Muestra (1997/98)	Descripción de la Muestra	Ubicación de la Muestra
AM0179	AG7029	Sedimento de río	Riachuelo a la altura del Puente La Noria, Lomas de Zamora
AM0175	AG7035b	Efluente industrial	Caño de descarga de la curtiembre Americo Gaita hacia el Riachuelo, Lanus (frente a la entrada de la planta)
AM0176	AG7035c	Sedimento	Debajo del caño de descarga de la curtiembre Americo Gaita, Lanus (recolectada en la entrada principal a la planta)
AM0177	AG7014	Desechos pluviocloacales	Caño de descarga al Riachuelo en Cnel. Osorio y Riachuelo, Lanus
AM0178	AG7015	Sedimento	Debajo del caño de descarga combinado en Cnel. Osorio y Riachuelos, Lanus
AM0180	-----	Sedimento de río	Riachuelo a la altura del Puente Pompeya, Lomas de Zamora
AM0048	AG7017	Efluente Industrial	Caño de descarga de la curtiembre G.R.D. hacia el Río Riachuelo, Avellaneda
AM0049	AG7016	Sedimento	Debajo del caño de descarga de la curtiembre G.R.D., Avellaneda
AM0181	AG7006	Sedimento de río	Riachuelo a metros del Puente Avellaneda, Buenos Aires

Tabla 1. Descripción de las muestras recolectadas del Riachuelo y sus cercanías, Argentina, 1997, 1998 y 2000.

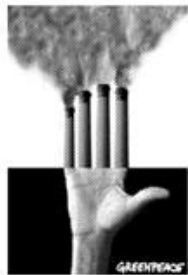


3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis orgánico y los análisis de metales pesados se presentan en la Tabla 2, incluyendo un desglose de los grupos de compuestos orgánicos identificados con certeza superior al 90% en las muestras. Para los grupos de compuestos orgánicos identificados con certeza mayor a 90%: ✓(#) indica los compuestos identificados usando el método de identificación general GC/MS, con el número de compuesto dado en el paréntesis para los grupos con más de un compuesto; * indica los compuestos identificados sólo a niveles traza, para los que se usó un método selectivo de monitoreo de iones (SIM). Las concentraciones de metales se dan en mg/kg peso seco para las muestras sólidas y en ug/l para las muestras líquidas.

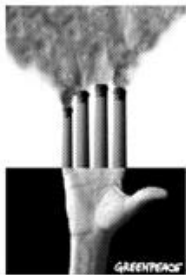
Más información sobre las fuentes comunes, el comportamiento ambiental y los perfiles toxicológicos para varios contaminantes clave detectados durante este estudio se dan en los informes previos. En el Apéndice 1 se da información sobre contaminantes clave adicionales.

Número de Muestra	AM0179	AM0175	AM0176	AM0177	AM0178	AM0180	AM0048	AM0049	AM0181
Descripción	Sedimento de río	Efluente industrial	Sedimento	Desagües pluvio-cloacales	Sedimento	Sedimento de río	Efluente industrial	Sedimento	Sedimento de río
Ubicación	Riachuelo, Puente La Noria	Caño de descarga de Americo Gaita	Caño de descarga de Americo Gaita	Caño de descarga pluvio-cloacal	Caño de descarga pluvio-cloacal	Riachuelo, Puente Pompeya	Caño de descarga de GRD	Caño de descarga de GRD	Riachuelo, Puente Avellaneda
Metales	(mg/kg)	(ug/l)	(mg/kg)	(ug/l)	(mg/kg)	(mg/kg)	(ug/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cadmio (Cd)	1	<20	<1	<20	5	5	<20	<1	2
Cromo (Cr)	170	213	2051	<20	164	1648	10332	66904	1099
Cobalto (Co)	10	<20	5	<20	22	8	<20	<2	10
Cobre (Cu)	250	<20	19	52	242	325	<20	17,4	229
Plomo (Pb)	201	<30	36	<30	540	407	<30	14,3	211
Manganeso (Mn)	386	<10	371	190	246	236	1539	7	327
Mercurio (Hg)	1,76	<1	<0,05	<1	0,94	2,30	2,2	0,79	0,89
Níquel (Ni)	41	<20	15	<20	34	46	<20	2,9	40
Zinc (Zn)	938	24	108	91	18539	936	43	186,5	927
No. De compuestos orgánicos aislados	116	183	140	220	93	142	63	85	206
No. De compuestos orgánicos identificados en forma confiable	26(22%)	60(33%)	33(24%)	56(25%)	7(8%)	34(24%)	16(25%)	25(29%)	57(28%)
COMPUESTOS ORGANOHALOGENADOS									
Benceno, 1,2-dicloro-						✓		✓	*



Benceno, 1,4-dicloro-	✓	✓	*	✓	✓	✓		*	*
PCB-138						✓			*
PCB-153						✓			*
PCB-180						✓			
Isómeros del Pentaclorobifenilo						✓(3)			
Isómeros del hexaclorobifenilo (aparte del 138 y 153)						✓(3)			
Hexacloro-ciclohexano, beta-			✓						
HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS									
Naftaleno y/o derivados	✓(3)	✓(16)	✓(8)	✓(12)	✓(2)	✓(2)	✓(6)	✓(3)	✓(12)
Antraceno y/o derivados				✓(2)					✓
Fenantreno y/o derivados				✓				✓	✓(3)
Pireno y/o derivados						✓			
9H-Fluoreno y/o derivados		✓							
COMPUESTOS ORGANOLSULFURADOS									
Benzotiazol, 2-(metiltio)-		✓							
COMPUESTOS FENÓLICOS									
BHT			✓			✓		✓	✓
Fenol, 4-metil-		✓				✓			
ÉSTERES DE FTALATO									
DEHP		✓		✓		✓			
DEP				✓					
DBP				✓					
OTROS COMPUESTOS AROMÁTICOS									
Bencenos Alquilados		✓(22)	✓(3)	✓(3)	✓(6)				✓(9)
Bifenilo y/o derivados		✓							
1H-Indol y/o derivados		✓					✓(2)		
1H-Indeno y/o derivados					✓				
Galaxolido (Musk 50)					✓	✓			
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS									
Lineales	✓(21)	✓(5)	✓(18)	✓(18)	✓(24)	✓(16)	✓(8)	✓(17)	✓(23)
Cíclicos	✓		✓	✓	✓(5)			✓	✓(4)

Tabla 2. Químicos orgánicos y metales pesados identificados en muestras provenientes del Riachuelo y sus alrededores, Argentina, 2000. Ver texto para detalles.



Los sedimentos de río presentan una severa contaminación con metales pesados, descargados en parte a través de los efluentes muestreados. Además, algunas de las muestras contenían organoclorados altamente tóxicos y persistentes. Estos se mencionan más detalladamente abajo.

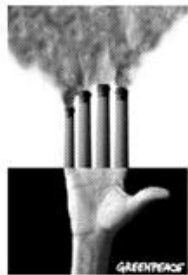
La mayoría de las muestras recolectadas para este informe y las anteriores, contenían también una amplia gama de contaminantes en común. Estos incluyen hidrocarburos, bencenos alquilados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), 1,4- y 1,2-diclorobenceno y como hidroxitolueno butilado (BHT). En los informes previos se da información adicional sobre estos compuestos orgánicos (Stephenson *et al.* 1998, Stephenson y Labunska 1998a y b).

Los hidrocarburos, bencenos alquilados e hidrocarburos aromáticos policíclicos(HAP) son componentes del petróleo crudo o derivados del petróleo y como tales son contaminantes ambientales que se encuentran muy ampliamente distribuidos (Mackay 1988, Wang & Fingas 1995).

El organoclorado persistente, 1,4-diclorobenceno, también fue detectado en la mayoría de las muestras, incluyendo dos de tres descargas. El uso principal del 1,4-diclorobenceno es en la producción de desodorantes para habitaciones y bloques de desodorantes sanitarios, y como tal es un contaminante extremadamente común en los residuos cloacales. Es muy probable que ésta sea la fuente del 1,4-diclorobenceno en estos sitios, aunque no puedan excluirse otras fuentes. Otros usos de este compuesto incluyen su uso como insecticida, intermediario en la síntesis orgánica, en lubricantes para alta presión y en la elaboración de la resina poli(tiofenileno) (Bryant 1993, CEC 1986).

También fue detectado el 1,2-diclorobenceno en tres muestras de sedimento recolectadas para este estudio: AM0049, AM0180 y AM0181. Este es un isómero del 1,4-diclorobenceno y es a menudo elaborado junto con él (Bryant 1993, CEC 1986). El 1,2-diclorobenceno es usado principalmente en desengrasantes para las industrias metalmeccánica y automotriz (Meek *et al.* 1994). Sin embargo, a la luz de la existencia generalizada del 1,4-diclorobenceno en este sitio, es posible que la presencia del isómero 1,2- se deba a su presencia como contaminante en el 1,4-diclorobenceno usado para preparar desodorante sanitario.

El compuesto 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, también conocido como hidroxitolueno butilado (BHT), fue identificado en cuatro muestras de sedimento; AM0049, AM0176, AM0180 y AM0181. Este compuesto también fue detectado en varias muestras recolectadas para los informes previos. Este compuesto es usado frecuentemente como un antioxidante en productos alimenticios y en la producción de plásticos, petroquímicos y algunos cosméticos (Merck 1989). Debido a su presencia en muchos productos de



consumo, es encontrado frecuentemente en aguas residuales domésticas y en fangos de aguas residuales.

3.1 Descargas de curtiembres

Las descargas industriales directas al Riachuelo y sus sedimentos asociados fueron recolectadas de las curtiembres G.R.D. y Americo Gaita. El metal tóxico cromo es uno de los contaminantes ambientales más comunes y dañinos asociados con la industria del curtido. En el Apéndice 2 se hace una mención detallada sobre el proceso de curtido, incluyendo los problemas ambientales asociados. En el Apéndice 1 se da más información sobre las fuentes comunes, comportamiento ambiental y perfiles toxicológicos del cromo.

Además, ambas muestras de efluentes (AM0048 y AM1075) y los sedimentos asociados (AM0049 y AM0176) contenían un intervalo de contaminantes orgánicos similar al detectado en las muestras recolectadas previamente. La mayoría de éstos fueron hidrocarburos, alquil bencenos y HAP.

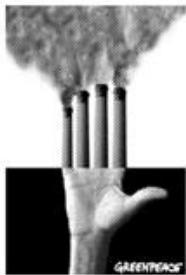
3.1.1 Curtiembre G.R.D.

Además de los compuestos orgánicos mencionados arriba, las muestras de efluentes y sedimentos recolectadas tanto previamente como para el estudio actual, contenían varios metales tóxicos en concentraciones elevadas. En particular, hay evidencia de severa y continua contaminación con cromo.

Las muestras de efluentes y sedimentos recolectadas en este sitio en 1997 (AG7016 y AG7017) contenían altas concentraciones de cromo. El efluente (AG7017) contenía 7530 ug/l y el sedimento (AG7016) contenía 2883 mg/kg. Las muestras recolectadas para el análisis actual contenían este tóxico metal en concentraciones aún más altas: 10332 ug/l en el efluente (AM0048) y 66904 mg/kg en el sedimento (AM0049). La concentración de cromo en el sedimento recolectado para este estudio es más de 20 veces la concentración encontrada en la muestra recolectada previamente. La continua descarga de grandes cantidades de cromo en las aguas de desecho de la curtiembre G.R.D. está contribuyendo claramente al gran aumento en la concentración de cromo encontrada en el sedimento recolectado para este estudio comparado con el recolectado en 1997.

Las concentraciones ambientales típicas de cromo son 1,3 ug/l en agua dulce y 1-500 mg/kg para sedimentos de agua dulce (ATSDR 1997). La concentración de cromo en la muestra de efluente AM0048 es 7948 veces las concentraciones típicas de agua dulce, y la concentración en la muestra de sedimento AM0049 es 134 - 66904 veces las concentraciones ambientales.

El cromo es un contaminante bastante conocido en los desechos de curtiembres y según datos obtenidos de la ex Secretaría de Recursos Naturales y Desarrollo Sustentable



(Programa de Obras 1997), los desechos de curtiembres parecen ser una de las fuentes más probables de cromo en la Cuenca del Matanza-Riachuelo (ver Apéndice 2).

3.1.2 Curtiembre Americo Gaita

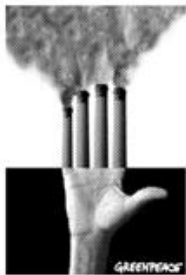
Las muestras de efluentes y sedimentos recolectadas en el punto de descarga de la curtiembre Americo Gaita (AM0175 y AM0176), así como aquellas recolectadas previamente, contenían el metal tóxico cromo en concentraciones significativas. Las muestras de efluentes (AM0175) y sedimento (AM0176) contenían cromo en 213 ug/l y 2051 mg/kg respectivamente. Las muestras de efluentes y sedimento recolectadas en esta ubicación en 1997 (AG7035b y AG7035c) también contenían altas concentraciones de cromo. El agua de desecho (AG7035b) contenía 1590 ug/l y el sedimento (AG7035c) contenía 4918 mg/kg.

Las concentraciones de cromo en las muestras recolectadas para este estudio son significativamente más bajas que las encontradas en las muestras recolectadas previamente, sugiriendo que está teniendo lugar algún tratamiento adicional de los efluentes en la curtiembre Americo Gaita. Sin embargo, las concentraciones en las muestras de efluentes y sedimentos asociados aún son altas. Las concentraciones ambientales típicas de cromo son 1,3 ug/l en agua dulce y 1-500 mg/kg en sedimentos de agua dulce (ATSDR 1997). La concentración de cromo en la muestra de efluentes AM0175 es 164 veces la concentración típica del agua dulce, y la concentración en las muestras de sedimento AM0176 es 4-2051 veces la concentración ambiental.

La contaminación orgánica en esta ubicación incluía los compuestos mencionados en la Sección 3.1. Además, el efluente contenía ésteres de ftalato, di(2-etilhexil)ftalato (DEHP), y el sedimento de este sitio contenía el tóxico y persistente compuesto organoclorado beta-hexaclorociclohexano (beta-HCH). Estos compuestos no fueron detectados en las muestras recolectadas en 1997 (AG7035b y AG7035c).

El éster de ftalato DEHP, es un contaminante ambiental muy conocido que ha sido ampliamente usado como plastificante en PVC (Kemi 1994, Jobling *et al.* 1995). Sin embargo, varios usos alternativos del DEHP también han sido reportados, incluyendo el uso como solvente en tinta borrable, en aceites de bombas de vacío, como un componente de fluidos dieléctricos en capacitores eléctricos, como un aditivo para cemento y como repelente de insectos (ATSDR 1997; Jobling *et al.* 1995). Debido al extenso uso de este compuesto, no es posible identificar la fuente del DEHP en esta muestra.

El beta-HCH es un componente del hexaclorociclohexano de grado técnico (HCH) (Safe 1993). El HCH grado técnico puede ser purificado para extraer el isómero gamma, el cual tiene propiedades de insecticida y es más conocido bajo el nombre "lindano". La mezcla técnica también ha sido usada sin purificarse como un insecticida, en cuyo caso



es más usualmente llamado HCH técnico o BHC. Entre los ocho isómeros posibles del hexaclorociclohexano, los alpha, beta, y gamma-HCH son los isómeros más importantes en términos de impacto ambiental, siendo el beta-HCH el más estable de estos isómeros. Mientras que la presencia del beta-HCH puede deberse a las emisiones provenientes de la elaboración tanto del HCH técnico como del lindano, es posible que su presencia en esta ubicación sea resultado del uso de HCH técnico como insecticida en el pasado. En el Apéndice 1 se da información adicional sobre los usos, comportamiento ambiental, toxicidad y legislación del HCH.

Aunque el beta-HCH no fue detectado en las muestras recolectadas en esta ubicación en 1997, fue identificado en varias muestras recolectadas en otras áreas de la Cuenca del Matanza-Riachuelo (AG7013, AG8004).

3.2 Descargas combinadas cloacales y pluviales

Se cree que los escurrimientos descargados en el Riachuelo llevan grandes volúmenes y diversos contaminantes de desechos industriales provenientes de las industrias químicas, petroquímicas, farmacéuticas, metalúrgicas, alimenticias, de bebidas, pieles, textiles y papeleras de la zona (Programa de Obras 1997).

Las muestras recolectadas en esta ubicación tanto previamente como para este reporte, contenían una amplia gama de hidrocarburos, bencenos alquilados, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y 1,4-diclorobenceno. Estos compuestos han sido mencionados en la Sección 3.

Varios contaminantes orgánicos persistentes que no fueron identificados en las muestras recolectadas en esta ubicación en 1997 (AG7014 y AG7015), se identificaron en las muestras recolectadas para este informe (AM0177 y AM0178). En el efluente se detectaron tres ésteres de ftalato: di-(2-etilhexil) ftalato (DEHP), dietil ftalato (DEP) y di-n-butyl ftalato (DBP).

Sólo fue posible identificar un pequeño número de contaminantes orgánicos en la muestra de sedimento AM0178, aunque se detectaron más compuestos que no pudieron ser identificados. Sin embargo, los contaminantes identificados en el sedimento incluían el musk sintético Galaxolido (también conocido como Musk 50 o HHCB). El galaxolido es un compuesto almizcles (musk) sintético policíclico. Esta clase de almizcles sintético está reemplazando cada vez más a los nitro almizcles sintéticos tales como el almizcle xileno (MX) y el almizcle cetona (MK). La producción mundial de almizcles policíclicos está estimada en 6000 toneladas por año. Como el MX y MK, los almizcles policíclicos son detectables en varios sistemas acuáticos, particularmente aquellos que reciben aguas residuales (Rimkus 1999).



Este compuesto altamente persistente tiene una estructura muy similar a la de la feromona humana natural y también es absorbido directamente a través de la piel, por lo que puede implicar un riesgo a la salud, aunque los impactos potenciales de este compuesto aún tengan que ser investigados por completo (Kallenborn et al. 1999).

Los ésteres de ftalato son usados en un amplio número de productos, y muchos son contaminantes ambientales muy conocidos. Un estudio publicado en 1986 mostró que los dos ésteres de ftalato más abundantemente producidos son el DEHP y el DBP (Menzert *et al* 1986). También se han reportado varios usos del DEP, incluyendo su utilización en cosméticos, como aditivo para el concreto y como un solvente para aceites de perfume (ATSDR 1997; Jobling *et al.* 1995). El éster de ftalato DEHP se menciona en la Sección 3.1.0, y en el Apéndice 1 se da más información sobre ésteres de ftalato.

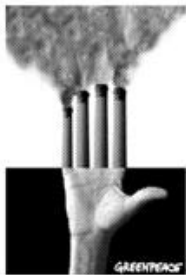
La muestra de sedimento AM0178 contenía varios metales en concentraciones significativas, más notablemente el zinc a 18539 mg/kg, lo que es 185 veces la concentración ambiental típica de 100 mg/kg (ATSDR 1997, Salomons y Forstner 1984). La concentración de zinc en esta muestra recolectada en este sitio en 1997 (AG7015) fue sólo de 262 mg/kg.

La muestra de sedimento AM0178 también contenía elevadas concentraciones de cobre (242 mg/kg), cadmio (5 mg/kg), mercurio (0,94 mg/kg), y plomo (540 mg/kg). Como para el zinc, la concentración de estos metales en la misma muestra recolectada en 1997 (AG7015) fue significativamente más baja. La muestra de sedimento AG7015 contenía cobre en 79 mg/kg, mercurio en 0,2 mg/kg, y plomo en 254 mg/kg. La concentración de cadmio en esta muestra estaba por debajo de los límites de detección.

En comparación, las concentraciones ambientales típicas de estos metales en sedimentos de agua dulce sin contaminar son de 45-50 mg/kg para el cobre, 0,2-0,35 mg/kg para el mercurio y de 20-30 mg/kg para el plomo (Salomons y Forstner 1984, ATSDR 1997).

El aumento en estos metales en las muestras de sedimento entre 1997 y 2000 sugiere la constante descarga de efluentes que contienen concentraciones significativas de estos metales en esta ubicación. Sin embargo, la mayoría de los metales analizados no fueron detectables en la muestra pluviocloal AM0177. Aquellos que fueron detectados lo fueron en concentraciones comparativamente bajas. Por ejemplo, el zinc estaba presente a una concentración de 91 ug/l. Típicamente, el zinc se encuentra en agua dulce en menos de 50 ug/l (ATSDR 1997).

El hecho de que la única muestra de agua de desecho recolectada en esta ubicación en 2000 no haya contenido altas concentraciones de metales puede deberse al alto grado de variabilidad tanto en volumen como en composición de la descarga combinada de



agua residual. También puede ser indicativo de otras descargas en los sedimentos en esta ubicación.

3.3 Sedimentos de río

Los metales pesados y varios contaminantes orgánicos persistentes se adhieren predominantemente al material suspendido, y finalmente se acumularán en sedimentos de río, proveyendo de esta manera una historia confiable de la contaminación.

Los tres sedimentos de río recolectados del Riachuelo (AM00179, AM00180, y AM0181) contenían un gran número de compuestos orgánicos, aunque no fue posible identificar una gran proporción de estos compuestos. De los compuestos identificados, la mayoría fueron hidrocarburos, alquil bencenos y HAP.

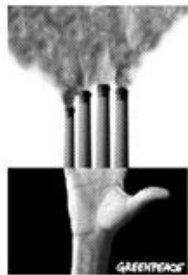
Las tres muestras de sedimento contenían el contaminante ambiental persistente y común, 1,4-diclorobenceno. Las dos muestras río abajo (AM0180 y AM0181) también contenían el organoclorado isomérico, 1,2-diclorobenceno, e hidroxitolueno butilado (BHT). Estos compuestos han sido mencionados previamente en la Sección 3.

La muestra de sedimento recolectada en el extremo más lejano río arriba, en el Puente La Noria (AM0179) no contenía compuestos orgánicos adicionales que pudieran ser identificados. Una muestra de sedimento de río (AG7029) se recolectó 200 metros río abajo del Puente La Noria en 1997. Los únicos compuestos orgánicos identificados en esta muestra fueron el 1,4-diclorobenceno, hidrocarburos, alquil bencenos y HAP.

Se detectaron bifenilos policlorados (PCB) en dos de las muestras de sedimento río abajo. La muestra de sedimento recolectada cerca del Puente Pompeya (AM0180) contenía tres isómeros de bifenilos pentaclorados, cinco isómeros de bifenilos hexaclorados (incluyendo PCB-138, PCB-153, y PCB-180) y un isómero de bifenilo heptaclorado. La muestra de sedimento recolectada cerca del Puente Avellaneda (AM0181) contenía dos bifenilos hexaclorados (PCB-138 y PCB-153), aunque sólo en concentraciones traza. Los tres congéneres mencionados específicamente (PCB-138, PCB-153 y PCB-180) a menudo son los más abundantes en las muestras ambientales debido a su resistencia a la degradación (Bazzanti *et al.* 1997).

La relativamente elevada abundancia de PCB en la muestra AM0180 comparada con las muestras recolectadas río arriba y río abajo de esta ubicación, sugiere ingresos al río localizadas cerca de este sitio, posiblemente en la forma de aceites de transformadores. No es posible determinar si proviene de una fuente puntual o como resultado de entradas difusas.

Los Bifenilos Policlorados son un grupo de químicos sintéticos altamente persistentes para los cuales no hay fuentes naturales conocidas. Muchos congéneres de PCB son



bioacumulativos, y las concentraciones de PCB en material biológico pueden ser varios órdenes de magnitud más altas que en el ambiente (Jones *et al.* 1988). Los PCB pueden ser absorbidos a través de la piel así como por ingestión e inhalación. Para la población en general hoy en día, la comida es generalmente la principal fuente de exposición (Lees *et al.* 1987). Se ha reportado una amplia variedad de síntomas de la toxicidad del PCB, incluyendo la toxicidad reproductiva y del desarrollo e inmunosupresión (Safe 1984). Algunos congéneres, o sus metabolitos, también presentan desórdenes endócrinos, incluyendo estrogenicidad y anti-estrogenicidad. Un informe reciente muestra que el pez migratorio Sábalo (*Prochilodus lineatus*) recolectado desde el estuario del Río de la Plata, del cual el Riachuelo es un afluente, contenía PCB en niveles moderados a altos, incluyendo los congéneres PCB-138, PCB-153, y PCB-180 (Colombo *et al.* 2000).

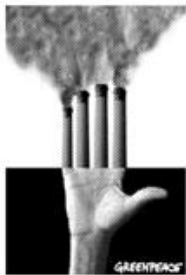
Estos compuestos han sido utilizados en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo aceites para transformadores, fluidos hidráulicos, fluidos dieléctricos para capacitores, fluidos transmisores de calor y aceites lubricantes, y en tintas de pinturas e impresión (ATSDR 1997). Los PCB siempre han sido vendidos como mezclas técnicas en vez de químicos individuales, y la cadena *Aroclor* elaborada por Monsanto fue probablemente la más ampliamente usada. Las aplicaciones más importantes de los PCB en términos de tonelaje fueron los aceites de transformadores y capacitores (de Voogt & Brinkman 1989).

En el Apéndice 1 se da mayor información sobre los usos, comportamiento ambiental, toxicidad y legislación de los PCB.

La muestra de sedimento AM0180 también contenía el éster de ftalato, DEHP, y el almizcle policíclico sintético, Galaxolido (también conocido como Almizcle 50 o HHCB). El DEHP ha sido previamente mencionado en la Sección 3.1.2, y en el Apéndice 1 se da mayor información sobre los ésteres de ftalato. El Galaxolido ha sido mencionado previamente en la Sección 3.2.

Una muestra de sedimento de río (AG7006) fue recolectada en 1997 de una ubicación muy cercana a la de recolección de la AM0181 para este estudio. Los únicos compuestos orgánicos identificados en esta muestra fueron los hidrocarburos, bencenos de alquilo y HAP.

Además de los contaminantes orgánicos mencionados arriba, los tres sedimentos también contenían varios metales tóxicos en concentraciones significativas, incluyendo el cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio y zinc. La concentración de todos estos metales es superior a aquéllas encontradas en las muestras correspondientes recolectadas en 1997 (AG7006 & AG7029).



La concentración de cromo en el sedimento recolectado río arriba de las curtiembres G.R.D. y Americo Gaita (AM0179) fue de 170 mg/kg, la cual es considerablemente más baja que la encontrada en las dos muestras de sedimento de río recolectadas río abajo (AM0180 y AM0181). Esta concentración está en el intervalo típico encontrado en sedimentos de agua dulce (1-500 mg/kg, ATSDR 1997). La concentración de cromo en los sedimentos río abajo fue de 1648 y 1099 mg/kg para AM0180 y AM0181 respectivamente, 3-1648 veces los valores ambientales típicos.

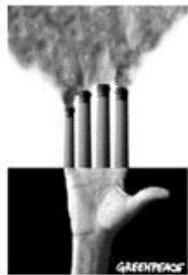
Las concentraciones de cromo en las muestras de sedimento de río recolectadas en 1997 en esta parte del río fueron algo más bajas: 54 mg/kg en la muestra río arriba AG7006 (200 metros río abajo del Puente La Noria), y 837 mg/kg en la muestra más lejana río arriba AG7029 (en el Puente Avellaneda).

A la vez que las concentraciones de las de muestras previas y actuales presentan un perfil a lo largo del río, las concentraciones en cada ubicación están claramente en aumento. Las entradas de efluentes que contienen altas concentraciones de cromo provenientes de las curtiembres G.R.D. y Americo Gaita importantes contribuyentes al aumento de las concentraciones de este tóxico metal en el Riachuelo. También puede ser que fuentes adicionales estén contribuyendo a este aumento, como indica el aumento en la concentración de cromo en el sedimento a la altura de Puente La Noria, río arriba de las curtiembres G.R.D. y Americo Gaita.

Las concentraciones de cobre y zinc en las tres muestras (AM0179-181) fueron relativamente constantes, en el intervalo de 229-325 mg/kg para el cobre y 927-938 mg/kg para el zinc. Las concentraciones de zinc encontradas en los sedimentos de río recolectados en 1997 provenientes de ubicaciones similares (AG7006 & AG7029) estuvieron en el intervalo de 410-550 mg/kg. La concentración de cobre encontrada en los sedimentos de río recolectados en 1997 provenientes de distintas ubicaciones fue de 305 mg/kg para la muestra río arriba AG7029 (correspondiente a AM0179) y de 153 mg/kg para la muestra río abajo AG7006 (correspondiente a AM0181).

Las concentraciones de cadmio, plomo y mercurio en las muestras de sedimento de río AM0179-AM0181 están en el intervalo 1-5 mg/kg, 201-407 mg/kg y 0,89-2,30 mg/kg respectivamente, el valor más alto en cada caso es para el sedimento recolectado cerca del Puente Pompeya (AM0180). Estas concentraciones son significativamente más altas que las concentraciones encontradas en las muestras de 1997 (AG0029 y AG7006), las cuales contenían cadmio, plomo y mercurio en un intervalo de 0-1 mg/kg, 102-159 mg/kg y 0,4-1,4 mg/kg respectivamente.

Mientras que las concentraciones de cadmio, cobre, plomo, mercurio y zinc en los sedimentos de río han aumentado desde que las muestras fueron recolectadas en 1997, entradas significativas de estos metales en el Riachuelo claramente continúan, probablemente provenientes de varias fuentes. Un ejemplo de esto se demuestra por las

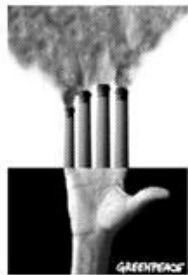


altas concentraciones de todos estos metales encontrados en las muestras de sedimento recolectadas en Cnel. Osorio y el Riachuelo, en Lanús en 2000 (AM0178), como se menciona en la Sección 3.2. El aumento en la concentración de cobre en la ubicación del extremo río abajo (AG7006 y AM0181) sugiere el transporte de cobre desde las entradas río arriba, muy probablemente absorbido en partículas suspendidas o en sedimentos del fondo (ATSDR 1997, Mance *et al.* 1984). Es probable que entradas adicionales de cobre al río estén contribuyendo a este aumento.

En comparación, la concentración típica de cadmio, cobre, plomo, mercurio y zinc en los sedimentos de agua dulce son 1 mg/kg para el cadmio, 45-50 mg/kg para el cobre, 20-30 mg/kg para el plomo 0,2-0,35 mg/kg para el mercurio, y menos de 100 mg/kg para el zinc (Salomons & Forstner 1984, ATSDR 1997). Las concentraciones de estos metales en los sedimentos recolectados para este estudio (AM0179-181) son más altos que los valores típicos de 1-5 veces para el cadmio, 5-7 veces para el cobre, 7-20 veces para el plomo, 3-12 veces para el mercurio, y de 9 veces para el zinc.

Las concentraciones de cobalto en los sedimentos de río también han aumentado desde 1997, de 5,1-6 mg/kg (AG7029 & AG7006) a 8-10 mg/kg (AM0179-AM0181). Aunque todas las concentraciones estén en el intervalo típicamente encontrado para sedimentos de agua dulce sin contaminar (6-22 mg/kg, Hamilton 1994), el aumento en el tiempo de las concentraciones sugiere que continúan las entradas de este metal tóxico al Riachuelo.

A pesar de la clara situación de deterioro del río relacionada con la contaminación por metales, ninguna de las muestras de desecho muestreadas en el 2000 contenían concentraciones excepcionalmente altas de otros metales fuera del cromo. Las fuentes de gran parte de la contaminación por metales, por lo tanto, queda por ser identificada.



4 CONCLUSIONES

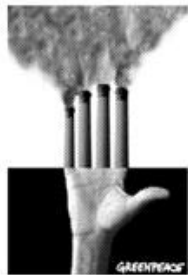
El alto grado de contaminación de este área con químicos derivados de actividades antropogénicas descritos en los informes previos claramente no ha mejorado, y en muchos casos la situación ha empeorado. Esto es cierto tanto para los compuestos orgánicos como para los metales pesados. Muchos de estos químicos son tóxicos en concentraciones bajas, y algunos tienen el potencial de bioacumularse. Algunos de los químicos mencionados en este y previos informes son altamente persistentes y por lo tanto tienen el potencial de dañar la salud humana y el ambiente aún si se evitan más emisiones.

Los sedimentos de río en las ubicaciones revisitadas contenían muchos de los contaminantes orgánicos previamente detectados, así como varios compuestos persistentes y tóxicos, incluyendo diversos PCB. Los niveles de muchos metales tóxicos, que estaban presentes en altos niveles en las muestras de 1997, se incrementaron en los tres sitios, lo que indica la actual descarga de estos metales en el Riachuelo.

Las ubicaciones del punto de descarga de las dos curtiembres muestreadas, G.R.D. y Americo Gaita, permanecen contaminadas con una gama de contaminantes orgánicos. Aunque las concentraciones de cromo encontradas en el efluente de la curtiembre Americo Gaita sean menores que las encontradas en 1997, ambas curtiembres continúan descargando altas concentraciones de este tóxico metal, un muy conocido contaminante de las curtiembres. Los sedimentos en ambas ubicaciones también permanecen contaminados con cromo, especialmente en el punto de descarga de las curtiembres G.R.D.

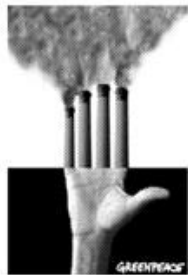
Además de las entradas de sustancias peligrosas provenientes de efluentes industriales, las descargas combinadas de residuos cloacales y aguas de escorrentía urbanas o pluviales, están contribuyendo a los ingresos de contaminantes en el Riachuelo. La situación en el sedimento en la ubicación muestreada se ha deteriorado desde 1997, con la creciente identificación de compuestos orgánicos tóxicos persistentes adicionales y los niveles de muchos metales pesados, aunque esto no pueda ser concluyentemente atribuido a la descarga muestreada.

Las recomendaciones hechas en el informe anterior con respecto a soluciones a largo plazo basadas en alternativas de producción limpia, recursos renovables y la prevención de la contaminación, claramente permanecen sin tomarse en cuenta, y esto resulta en la creciente degradación del Riachuelo.

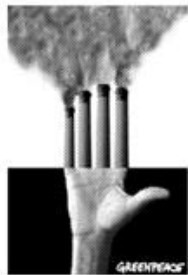


5 REFERENCIAS

- ATSDR (1997) Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service (CD-ROM)
- Bazzanti, M., Chiavarini, S., Cremisini, C. & Soldati, P. (1997) Distribution of PCB congeners in aquatic ecosystems: a case study. *Environment International* 23(6): 799-813
- Bryant, J.G. (1993) Chlorinated benzenes. IN: Kroschwitz, J.I. & Howe-Grant, (Eds). *The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition*. Publ. Wiley-Interscience, N.Y. Volume 6: 87-100
- CEC (1986) p-dichlorobenzene. IN: *Organo-chlorine solvents: Health risks to workers*. Publ: Commission of the European Communities, ISBN 0-85186-078-8, pp1-16
- Colombo, J.C., Bilos C., Lenicov M.R., Colautti, D., Landoni, P., Brochu, C. (2000) Detritivorous fish contamination in the Rio de la Plata estuary: a critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57: 1139-1150.
- de Voogt, P. & Brinkman, U.A.Th. (1989) Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. IN: *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxines and related products*. Kimbrough, R.D. & Jensen, A.A. [Eds] *Topics in environmental health, Vol.4*. Publ. By Elsevier Science Publishers B.V.: 3-29
- Hamilton, E.I. (1998). The geobiochemistry of cobalt. *The Science of the Total Environment* 150: 7-39.
- Jobling, S., Reynolds, T., White, R., Parker, M.G. & Sumpter, J.P. (1995) A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. *Environmental Health Perspectives* 103(6): 582-587.
- Jones, A., Hedgecote, S. & Zabel, T.F. (1988) Information related to proposed "Red List" substances WRC RReport PRU 1901-M/2 73pp
- Kallenborn, R., Gatermann, R. & Rimkus, G.G. (1999) Synthetic musks in environmental samples: indicator compounds with relevant properties for environmental monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* 1(4): N70-N74
- Kemi (1994) Phthalic acid esters used as plastic additives. Publ: Swedish National Chemicals Inspectorate; report 12/94, ISSN 0248-1185
- Lees, P.S.J., Corn, M. & Breyse, P.N. (1987) Evidence for dermal absorption as the major route of body entry during exposure of transformer maintenance and repairmen to PCBs. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 48(3): 257-264
- Mackay, D. (1988) The chemistry and modeling of soil contamination with petroleum. IN: *Soils contaminated by petroleum. Environmental and public health effects*. Calabrese, E.J., Kosteki, P.T & Fleischer E.J. [Eds] John Wiley & Sons, ISBN 0-471-85106-X, pp5-18
- Mance, G., Brown, V.M. and Yates, J. (1984). Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Copper. Water Research Centre Technical Report TR210
- Meek, M.E., Giddings, M. & Gomes, R. (1994) 1,2-Dichlorobenzene: evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada. *Environ. Carcin. Ecotox. Revs.* 12(2): 269-275
- Menzert R.E., Nelson J.O. (1986). Water and soil pollutants. IN *Toxicology: the basic science of poisons*. Klaasen C.D., Ambur M.O. and Doull J. [Eds], MacMillan Publishing Co., New York: 825-856.
- Merck (1989) *The Merck index: an encyclopaedia of chemicals, drugs and biologicals*. 11th Edn. Budavari, S.M.J. O'Neil, A. Smith and P.E. Heckleman [Eds]. Merck and Co, Inc., New Jersey, USA.,
- Programa de Obras 1998-2000, Comité Ejecutor del Plan de Gestión Ambiental y de Manejo de la Cuenca Hídrica Matanza-Riachuelo, Presidencia de la Nación, 1997.
- Rimkus, G.G., Gatermann, R. & Huhnerfuss, H. (1999) Musk xylene and musk ketone amino metabolites in the aquatic environment. *Toxicology Letters* 111(1-2): 5-15
- Safe, S. (1984). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): Biochemistry toxicology and mechanism of action. *CRC Critical Reviews of Toxicology* 13 4 319-395.



- Safe, S.H. (1993) Lindane and hexachlorocyclopentadiene. IN: Kroschwitz, J.I. & Howe-Grant, (Eds). The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition .Publ. Wiley-Interscience, N.Y. Volume 6: 135-139
- Salomons, W. and Forstner, U. (1984). Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, ISBN 3540127550
- Stephenson, A. (1998) Chromium tanning processes: Environmental considerations and alternatives. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 03/98, February 1998: 10 pp.
- Stephenson, A., Labunska, I, Stringer, R. & Santillo, D. (1998) Identification and environmental significance of organic pollutants and heavy metals contaminants found in water and sediments collected from the Matanza-Riachuelo Basin, Argentina 1997. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 05/98, March 1998: 26 pp + appendices.
- Stephenson, A. & Labunska, I. (1998a) Identification and environmental significance of organic pollutants and heavy metal contaminants found in industrial wastewaters and sediments collected from the Matanza-Riachuelo Basin, Argentina 1997-1998. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 09/98, September 1998: 31 pp + appendices.
- Stephenson, A. & Labunska, I. (1998b) Identification and environmental significance of organic pollutants and heavy metal contaminants found in storm water, urban runoff and domestic sewage channels, discharging to the Matanza-Riachuelo Basin, Argentina 1997. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 10/98: 11 pp + appendices.
- Wang, Z. & Fingas, M. (1995) Use of methyl dibenzothiophenes as markers for differentiation and source identification of crude and weathered oils. Environmental Science and Technology 29(11): 2642-2849



APÉNDICE 1 – PERFILES TOXICOLÓGICOS PARA COMPESTOS CLAVE

A.1.1 Cromo

A.1.1.1 Estado Natural

El cromo es el vigésimo primer elemento más abundante de la corteza terrestre, con una concentración promedio de 100 mg/kg. Sin embargo, en algunas rocas ígneas, arcillas y esquistos, puede observarse en concentraciones superiores (Alloway 1990). El único mineral metalífero de cierta importancia comercial del cual se extrae cromo es la cromita (FeCr_2O_4), que se produce principalmente en Sudáfrica, Albania, Turquía, la India y Zimbabue. La crocoíta (PbCrO_4) y el ocre de cromo (Cr_2O_3) son otras fuentes metalíferas menos abundantes (Mukherjee 1998, USPHS 1997, Alloway 1990, Greenwood and Earnshaw 1984). Asimismo, las piedras preciosas esmeralda y rubí deben su color a rastros de cromo (Alloway 1990).

Las emisiones provenientes de partículas aéreas de suelo constituyen la fuente natural de cromo atmosférico más significativa, a la que siguen en importancia las emisiones generadas por la actividad volcánica, las fuentes biógenas, los incendios forestales y los aerosoles de sal marina. Se estima que la cantidad total de cromo liberado a la atmósfera por fuentes naturales es de 43.000 toneladas/año, en comparación con una carga antropogénica estimativa de 30.400 toneladas/año (Nriagu 1990).

A.1.1.2 Producción, utilización y fuentes antropogénicas

El cromo se produce en dos formas: En primer lugar, como ferrocromo, generado a través de la reducción de cromita con coque en hornos de arco voltaico (si en vez de coque se utiliza silicio como reductor, se puede producir una variedad de ferrocromo de bajo carbono). Esa aleación de hierro y cromo se utiliza directamente como aditivo para producir aceros cromados, que son resistentes e “inoxidables”. Asimismo, también puede obtenerse metal de cromo mediante un proceso de oxidación aérea de la cromita, lixiviado, precipitación y reducción (USPHS 1997, Greenwood and Earnshaw 1984).

De los diez millones de toneladas de cromo que se producen por año, aproximadamente entre el 60 y el 70 por ciento se utiliza en aleaciones, incluido el acero inoxidable, que contiene cantidades de hierro, cromo (10%-26%) y níquel que varían según las propiedades que se requieran en el producto final. Las propiedades refractarias del cromo (resistencia a altas temperaturas) se aprovechan en la producción de ladrillos refractarios para el revestimiento de hornos, lo que representa aproximadamente el 15% de la utilización de minerales de cromato. También alrededor del 15% se emplea en la industria química en general, en la que se utilizan distintos compuestos de cromo como agentes de curtido, pigmentos y conservantes textiles, pinturas antiincrustantes,



catalizadores, agentes anticorrosivos, lodos de perforación, baterías de alta temperatura, fungicidas, conservantes de madera, terminaciones de metales y electrogalvanización (USPHS 1997, Alloway 1990, Greenwood and Earnshaw 1984).

Las tablas A.1.1a-c presentan niveles estimativos de las emisiones antropogénicas de cromo (Nriagu 1990, Nriagu and Pacyna 1988):

FUENTE	Emisiones (miles de toneladas / año)
Manufactura de hierro y acero	15,6
Generación energética (combustión de carbón y petróleo)	12,7
Producción de cemento	1,3
Incineración de desechos (residuos y lodos cloacales municipales)	0,8
TOTAL	30,4

Tabla A.1.1a: Emisiones atmosféricas de cromo provenientes de fuentes antropogénicas a nivel mundial

FUENTE	Emisiones (miles de toneladas / año)
Procesos de manufactura (metales, productos químicos, papel y derivados del petróleo)	51
Aguas servidas domiciliarias	46
Vertidos cloacales	19
Extracción y fundición de metales comunes	12
Precipitaciones atmosféricas radioactivas	9,1
Centrales de generación eléctrica	5,7
TOTAL	142,8

Tabla A.1.1b: Descarga mundial de cromo en ecosistemas acuáticos

FUENTE	Emisiones (miles de toneladas / año)
Productos de manufactura descartados	458
Cenizas de carbón	298
Desechos agrícolas y animales	82
Precipitaciones atmosféricas radioactivas	22
Residuos urbanos	20
Desechos de madera y actividades de tala	10
Desechos municipales cloacales y orgánicos	6,5
Desechos sólidos de la producción de metales	1,5
Fertilizantes y turba	0,32
TOTAL	898,32

Tabla A.1.1c: Descarga mundial de cromo a los suelos

A.1.1.3 Niveles ambientales, contaminación y comportamiento

El cromo se encuentra en distintas concentraciones en casi todos los ecosistemas acuáticos y terrestres no contaminados (Ver Tabla A.1.1d). Sin embargo, en zonas



relacionadas con emisiones antropogénicas, los niveles ambientales pueden exceder sobremanera las concentraciones naturales de fondo (Ver Tabla A.1.1e).

Matriz ambiental	Concentración	Referencia
Aguas marinas (mar abierto)	0,057-0,234 ug/l	Bryan and Langston 1992
Aguas dulces	1,30 ug/l	USPHS 1997
Aguas potables	0,4-8,0 ug/l	USPHS 1997
Sedimentos marinos	30-200 mg/kg	Bryan and Langston 1992,
Sedimentos en aguas dulces / partículas en suspensión	1-500 mg/kg	USPHS 1997
Suelo	<1-100 mg/kg 4-80 mg/kg	Alloway 1990 Dudka and Adriano 1997

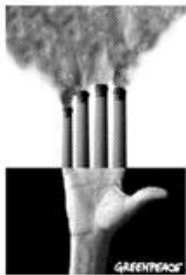
Tabla A.1.1d: Concentraciones naturales de cromo en aguas, sedimentos y suelos

Matriz ambiental	Concentración	Referencia
Sedimentos marinos, Estuario de Loughor, en el sur de Gales (producción de láminas de estaño)	800 mg/kg	Bryan and Langston 1992
Sedimentos marinos, Bahía de Sawyer, Nueva Zelanda (desechos de curtiembre)	3700 mg/kg	Bryan and Langston 1992
Suelo, Japón (fundición de cromo)	30-4560 mg/kg	Dudka and Adriano 1997
Suelo, Reino Unido (tierras agrícolas abonadas con lodos cloacales)	138-2020 mg/kg	Alloway 1990
Cenizas de incineradores de residuos sólidos municipales, Reino Unido	44-1328 mg/kg	Mitchell et al. 1992

Tabla A.1.1e: Concentraciones de cromo vinculadas con la contaminación y los desechos antropogénicos

Si bien el cromo existe en el medio ambiente en diversos estados de oxidación, sólo las formas trivalentes (III) y hexavalentes (VI) se consideran de importancia biológica. En los medios acuáticos, el cromo (VI) se encuentra principalmente en forma soluble, que puede ser lo suficientemente estable como para ser transportada en el medio. Sin embargo, el cromo (VI) finalmente se convierte en cromo (III) mediante la reducción de especies tales como las sustancias orgánicas, el ácido sulfhídrico, el azufre, el sulfuro de hierro, el amonio y el nitrito (USPHS 1997, Kimbrough *et al.* 1999). Por lo general, esa forma trivalente no migra de manera significativa en los sistemas naturales sino que se precipita rápidamente y se adsorbe en partículas en suspensión y sedimentos del fondo. Sin embargo, los cambios en las propiedades físicas y químicas del medio acuático pueden alterar el equilibrio entre el cromo (III) y el cromo (VI) (Richard and Bourg 1991).

Se ha comprobado que el cromo (III) y el cromo (VI) se acumulan en muchas especies acuáticas, especialmente en peces que se alimentan del fondo, como el bagre (*Ictalurus nebulosus*), y en los bivalvos, como la ostra (*Crassostrea virginica*), el mejillón azul (*Mytilus edulis*) y la almeja de caparazón blando (*Mya arenaria*) (Kimbrough *et al.* 1999).



En los suelos, el cromo (III) es relativamente inmóvil debido a su gran capacidad de adsorción en los suelos. Por el contrario, el cromo (VI) es muy inestable y voluble ya que, en condiciones naturales, se adsorbe escasamente en los suelos (Mukherjee 1998). Las reacciones redox (conversión del cromo (III) en cromo (VI) por oxidación y conversión del cromo (VI) en cromo (III) por reducción) son procesos significativos que afectan la evolución de las especies y, por lo tanto, la biodisponibilidad y la toxicidad del cromo en los suelos. La oxidación puede ocurrir en presencia de óxidos de hierro y manganeso, en suelos frescos y húmedos (anaeróbicos) y en condiciones levemente ácidas. La reducción puede ocurrir en presencia de sulfuros y hierro (II) (condiciones anaeróbicas) y se acelera en presencia de materia orgánica en el suelo (Mukherjee 1998).

Se trata de un tema de importancia ya que, si bien el cromo (III) constituye un microelemento esencial en los animales, el cromo (VI) es no esencial y tóxico en concentraciones bajas. Por lo tanto, debido a que los procesos de oxidación pueden resultar en la formación de cromo (VI), las actividades antropogénicas que liberan cromo (III) son tan problemáticas como las que emiten cromo (VI). Aun cuando se libera cromo (III) al ambiente, no existe garantía alguna de que el cromo permanezca en ese estado químico. Por ejemplo, la práctica de depositar en rellenos sanitarios desechos con contenido de cromo (III) provenientes de curtiembres junto con otros desechos industriales ácidos o con desechos cloacales, que pueden crear condiciones ácidas al descomponerse, puede transformar por oxidación el cromo (III) en cromo (VI). (Mukherjee 1998, Outridge and Sheuhammer 1993, UNEP 1991, Richard and Bourg 1991).

A.1.1.4 Toxicidad y esencialidad

El cromo (III) constituye un nutriente esencial menor, necesario para el metabolismo de la glucosa, las proteínas y las grasas en los mamíferos. Las señales de deficiencia en el ser humano incluyen la pérdida de peso y la reducción de la capacidad del organismo para extraer la glucosa de la sangre (USPHS 1997, Goyer 1996). No se sabe con certeza cuál es la cantidad mínima de cromo (III) necesaria por día para mantener un estado óptimo de salud pero se estima que una ingestión de entre 50 y 200 ug/día es suficiente y no presenta riesgos. Sin embargo, si bien se trata de un nutriente esencial, en dosis muy elevadas puede ser nocivo (USPHS 1997).

El cromo (VI) es no esencial y tóxico. Sus compuestos son corrosivos y la exposición a ellos provoca, independientemente de la dosis, rápidas reacciones alérgicas en la piel. La exposición a corto plazo a altos niveles puede producir úlceras en la piel expuesta, perforaciones de las superficies respiratorias e irritación del conducto gastrointestinal. También se han observado lesiones renales y hepáticas (USPHS 1997). Asimismo, la International Agency for Research on Cancer (IARC) (organización internacional de investigación sobre el cáncer) ha clasificado los compuestos de cromo (VI) como carcinógenos identificados (1998). La exposición a largo plazo en el ámbito laboral a



niveles atmosféricos de cromo más elevados que los niveles del medio ambiente natural ha sido vinculada con el cáncer de pulmón. El grupo de mayor riesgo incluye a las personas que trabajan en la industria de producción de cromato y en la manufactura y utilización de pigmentos de cromo. Asimismo, podrían existir riesgos similares entre los trabajadores de las industrias de aleación y galvanización de cromo y soldadura de acero inoxidable (Kimbrough 1999, USPHS 1998).

La toxicología acuática del cromo también depende de la evolución de las especies. El cromo (III) tiene una disponibilidad biológica y una toxicidad muy inferior a la del cromo (VI). Eso se ha observado en bálanos, *Balanus* sp., y en el poliqueto *Neanthes arenaceodentata*. Los experimentos demostraron que la progenie del *Neanthes arenaceodentata* se ve reducida en números ante la exposición a 39 ug/l de cromo (VI) diluido (Bryan and Langston 1992).

A.1.1.5 Legislación

A diferencia del mercurio, el cadmio y el plomo, el cromo y sus compuestos no están incluidos en las Listas Nacionales e Internacionales de contaminantes prioritarios. Sin embargo, si bien la reducción de fuentes antropogénicas de cromo no requiere medidas prioritarias, es necesario que se detenga la contaminación por cromo de los medios terrestres y acuáticos. Por lo tanto, el cromo está incluido en la mayoría de las listas de contaminantes subsidiarios y secundarios. Los siguientes son ejemplos de pautas y niveles ambientales permisibles:

Directiva del Consejo Europeo 75/440/EEC sobre la calidad de las aguas superficiales destinadas a la extracción de agua potables en los Estados Miembro. El agua que contenga más de 50 ug/l debe ser sometida al tratamiento físico y químico antes de ser utilizada.

Directiva del Consejo Europeo 76/464/EEC sobre la contaminación por ciertas sustancias peligrosas vertidas al medio acuático en la Comunidad. El cromo está incluido en la Lista II y, por lo tanto, debe reducirse la contaminación del agua causada por su presencia conforme con las Normas Nacionales de Calidad Ambiental.

Directiva del Consejo de la Comunidad Europea 80/778/EEC sobre la calidad del agua destinada al consumo humano. Se establece una Concentración Máxima Permisible de 50 ug/l.

Otras leyes sobre el agua potable incluyen las dictadas por el Bureau de Normas de la India (1995), la OMS (1993) y la USEPA (agencia de protección ambiental de los Estados Unidos) (USPHS 1997). Todas establecen pautas / un límite recomendado de 50 ug/l.



En lo referente a la contaminación del suelo, el Departamento del Medio Ambiente del Reino Unido (ICRCL) clasifica el nivel de 0-100 mg/kg como típico del medio no contaminado. Todo nivel que lo supere indica contaminación y, por lo tanto, determina restricciones con respecto a los usos agrícolas y recreativos (Alloway 1990). En cuanto a los niveles permisibles en el caso de los lodos cloacales, las concentraciones aceptables de cromo varían entre los 200 y los 1.200 mg/kg. Sin embargo, las concentraciones resultantes en el suelo no deben exceder los 150 mg/kg (Comunidad Europea, Francia, Alemania) (Alloway 1990).

Referencias

- Alloway, B.J. (1990). Heavy metals in soils. John Wiley and Sons, Inc. New York, ISBN 0470215984
- Bryan, G.W. and Langston, W.J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution* 76: 89-131
- Bureau of Indian Standards (1995). Drinking water specifications. Second Edition, UDC 628.1.033
- Dudka, S. and Adriano, D.C. (1997). Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review. *J. Environ. Qual.* 26: 590-602
- EEC (1975). Council Directive 75/440/EEC of 16 June 1975 concerning the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States (OJ L 194, 25.7.1975, p. 26)
- EEC (1976). Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community (OJ L 129, 18.5.1976, p. 23)
- EEC (1980). Council Directive 80/778/EEC of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption (OJ L 229, 30.8.1980, p. 11)
- Goyer, R.A. (1996). Toxic effects of metals. In Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons, Fifth Edition, Klaassen, C.D. [Ed]. McGraw-Hill Health Professions Division, ISBN 0071054766
- Greenwood, N.N. and Earnshaw, A. (1984). Chemistry of the Elements. Pergamon Press Ltd. ISBN 0080220576
- IARC (1982). Chromium and certain chromium compounds. In: IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans. IARC monographs, Vol. 1 to 29
- Kimbrough, D.E, Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L. and Mabuni, C. (1999). A critical assessment of chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29, 1: 1-46
- Mitchell, D.J., Wild, S.R. and Jones, K.C. (1992). Arrested municipal solid waste incinerator fly ash as a source of heavy metals to the UK environment. *Environmental Pollution* 76: 79-84
- Mukherjee, A.B. (1998). Chromium in the environment of Finland. *The Science of the Total Environment* 217: 9-19
- Nriagu, J.O. (1990). Global metal pollution. Poisoning the biosphere? *Environment* 32, 7: 7-11; 28-33
- Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of World-wide contamination of air, water and soils with trace metals. *Nature* 333: 134-139
- Outridge, P.M. and Schuehammer, A.M. (1993). Bioaccumulation and toxicology of chromium: implications for wildlife. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 130: 31-77
- Richard, F.C. and Bourg, A.C.M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Wat. Res.* 25, 7: 807-816



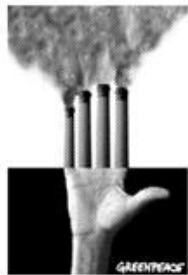
- UNEP (1991). Tanneries and the environment. A technical guide to reducing the environmental impact of tannery operations. Technical Report Series No. 4. United Nations Environment Programme Industry and Environment Office
- USPHS (1997). Toxicological profile for chromium on CD-ROM. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service
- USPHS (1998). 8TH Report on Carcinogens 1998 Summary.
- World Health Organisation (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations. ISBN 9241544600

A.1.2 Ésteres de Ftalato

Los ésteres de ftalato son usados en virtualmente todas las categorías principales de productos, incluyendo el sector de la construcción, el automotriz, el de productos domésticos, el de juguetes, el de embalajes y el de productos médicos, por lo que su distribución es muy amplia. Sin embargo, el 90% se emplea en la producción de PVC blando. Un estudio publicado en 1986 mostró que los dos ésteres de ftalato producidos más abundantemente eran el DEHP y DnBP (Menzert *et al* 1986). El DEHP puede provocar varios efectos tóxicos crónicos luego de largas exposiciones y puede ser un importante veneno reproductivo, (Life Systems, Inc 1993).

Más recientemente, ha aumentado la preocupación acerca de la capacidad del DEHP y algunos otros ftalatos de interactuar con los receptores de hormonas en los animales. Jobling y sus colaboradores (1995) demostraron que el DEHP era capaz de unirse al receptor de estrógenos humano, aunque no mostró una actividad estrogénica significativa. Su potencial de interferir con otros aspectos del sistema hormonal no se ha investigado por completo.

Se ha encontrado que un grupo de ésteres de ftalato, incluyendo el dimetil ftalato; dietil ftalato, butil bencil ftalato; dihexil ftalato; butil 2-etilhexil ftalato; di-(n-hexil, n-octil, n-decil) ftalato; di-(heptil, nonil, undecil) ftalato; diisodecil ftalato; diundecil ftalato y ditridecil ftalato, tiene toxicidad tanto aguda (Adams W.J *et al* 1995) como crónica (Rhodes J.E. *et al* 1995) para las especies marinas y de agua dulce. Había una tendencia general para los ésteres de ftalato de menor peso molecular (cadenas alquilo de entre 1 y 4 Carbonos) de volverse más tóxicos a medida que decrecía su solubilidad en agua para todas las especies examinadas. Los ésteres de ftalato con longitudes de cadenas alquilo de seis átomos de carbono o más no eran agudamente tóxicas en concentraciones cercanas a sus respectivas solubilidades en agua. La falta de toxicidad observada para los ésteres de ftalato de mayor peso molecular resultó de su limitada solubilidad en agua.



Referencias

- Adams W.J., Biddinger G.R., Robillard K.A., Gorsuch J.W. (1995). A summary of the acute toxicity of 14 phthalate esters to representative aquatic organisms. *Environmental toxicology and chemistry*, Vol.14, No.9, pp.1569-1574
- Aristech (1995) Aristech Chemical Corporation Material Safety Data sheet C1084E. Product code 1564: Diisononyl phthalate.
- European Chemicals Bureau (1996) IUCLID: International Uniform Chemical Information Database. Existing Chemicals- 1996. Edition 1.
- Jobling, S., Reynolds, T., White, R., Parker, M.G. & Sumpter, J.P. (1995) A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. *Environmental Health Perspectives* 103(6): 582-587
- Kemi (1994) Phthalic acid esters used as plastic additives. Publ: Swedish National Chemicals Inspectorate; report 12/94, ISSN 0248-1185
- Life Systems, Inc. (1993) Di (2-ethylhexyl) phthalate. Publ: US Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Menzert R.E., Nelson J.O. (1986). Water and soil pollutants. In *Toxicology: the basic science of poisons*. Klaasen C.D., Ambur M.O. and Doull J. [Eds], MacMillan Publishing Co., New York: 825-856.
- Myers, B.A. (1991) 13-week subchronic dietary oral toxicity study with di(isononyl)phthalate in Fischer 344 rats (final report) with cover letter dated 05-20-92: Supplemental information. Hazelton Laboratories, Washington. EPA/OTS Doc # 89-920000224.
- Rhodes J.E., Adams W.J., Biddinger G.R., Robillard K.A., Gorsuch J.W. (1995). Chronic toxicity of 14 phthalate esters to *Daphnia-Magna* and Rainbow-Trout (*Oncorhynchus-Mykiss*). *Environmental toxicology and chemistry*, Vol.14, No.11, pp.1967-1976.
- USEPA (1991) Subchronic (4-week) dietary oral toxicity study of di(isononyl)phthalate in B6C3F1 mice (final report) with cover sheet dated 05-29-91. Hazelton Laboratories, Washington. EPA/OTS Doc # 86-910000793
- USEPA (1992) 13-week subchronic dietary oral toxicity study with di(isononyl)phthalate in mice, with cover letter dated 07-06-92 and attachments: supplement. American College of Veterinary Pathology. EPA/OTS Doc # 89-920000303.

A.1.3 Bifenilos Policlorados (PCBs)

Los bifenilos policlorados son un grupo de químicos orgánicos sintéticos que contienen 209 compuestos individuales (conocidos como congéneres) con efectos dañinos variables. No hay fuentes naturales conocidas de bifenilos policlorados en el ambiente. Los PCBs son líquidos aceitosos o sólidos, y en color van de incoloro a amarillo claro. No tienen un sabor u olor conocido. Los PCBs entran al ambiente como mezclas que contienen una variedad de componentes e impurezas individuales. Los bifenilos clorados pueden ser sustituidos por cloro de muchas maneras, y el grupo es generalmente calificado como bifenilos policlorados (PCBs).

Los bifenilos policlorados han sido utilizados en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo aceites de transformadores, fluidos hidráulicos, plastificantes, lápices labiales "a prueba de besos" y papeles sin carbón para copias. También han sido utilizados como fluidos dieléctricos en capacitores, aceites lubricantes y de corte, y en pinturas y tintas para impresión (ATSDR 1997).



Los PCBs siempre han sido vendidos como mezclas técnicas en vez de químicos individuales. De Voogt y Brinkman (1989) listan unos 46 nombres comerciales usados para PCBs y productos que contengan PCB. De estos, el Aroclor elaborado por Monsanto fue probablemente el más ampliamente usado. Las aplicaciones más importantes del PCB en términos de tonelaje fueron los aceites para transformadores y capacitores (de Voogt y Brinkman 1989). En los aceites para transformadores, los PCBs eran mezclados con clorobencenos (principalmente triclorobencenos y tetraclorobencenos) como solventes (Swami et al. 1992, de Voogt y Brinkman 1989). Aparentemente los PCBs también pueden producirse involuntariamente por síntesis *de novo* durante otros procesos. Estos incluyen la industria del PVC, donde los residuos alquitranosos de la producción de EDC junto con los efluentes acuosos presentan PCBs como contaminantes.

Los PCBs pueden ser absorbidos a través de la piel o por la ingesta o inhalación. Para la población general hoy, la comida es la fuente principal, aunque la exposición dérmica puede ser dominante entre los que manejan directamente PCBs o materiales contaminados con PCBs (Lees et al. 1987).

En un análisis de la toxicidad del PCBs, Safe (1984) lista los siguientes síntomas de la toxicidad del PCB: inducción de enzimas; disminución de niveles de vitamina A; involución linfóide; atrofia del timo y esplénica; inmunosupresión; cloracné; alopecia; edema; hiperqueratosis; blefaritis; hiperplasia del revestimiento epitelial del conducto biliar extrahepático, la vesícula biliar y el tracto urinario; hepatomegalia y daño al hígado incluyendo necrosis, hemorragia, hepatotoxicidad (alteración del metabolismo de la porfirina); promoción de tumores; alteración de los niveles de hormonas esteroideas y tiroideas; toxicidad reproductiva incluyendo irregularidades menstruales, reducción de la concepción, aborto prematuro, excesiva hemorragia menstrual y postconceptual, anovulación, atrofia testicular, disminución de la espermatogénesis; teratogénesis y toxicidad en el desarrollo. Además, niveles bajos de PCBs han causado deterioros en la conducta de monos (Rice 1999).

El Aroclor 1254 alteró la respuesta inmune de gusanos de tierra (Roch y Cooper 1991). Los Aroclors 1221, 1254 y 1268 todos redujeron los índices de fertilización *in vitro* en los ratones. El PCB 1254 fue la mezcla más potente (Kholkute et al. 1994).

Se ha reportado cáncer de riñón en trabajadores con una exposición conocida a PCBs aunque hay poca información disponible para un análisis estadístico y se exige más investigación (Shalat et al. 1989). En una recopilación de la investigación epidemiológica de PCBs, el cáncer de riñón y de piel fueron significativos pero los analistas consideraron el cuadro en conjunto como poco convincente (Longnecker et al. 1997). La exposición a PCBs "limpios" en un escenario ocupacional altera el SNC



humano, con síntomas como dolores de cabeza, cansancio y señales nerviosas lentas (Rogan y Gladen 1992).

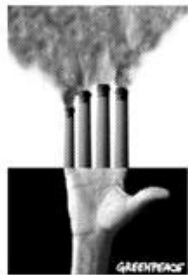
Los invertebrados muestran una respuesta diferencial a los congéneres individuales de PCB. En el caracol acuático, *Lymnaea stagnalis*, el 2,2'-diclorobifenil fue substancialmente más tóxico, siendo rápidamente fatal para más del 60% de los animales analizados (Wilbrink *et al.*, 1990) y además inhibía la producción de huevos más rápidamente que el otro congénere en prueba, 4,4-diclorobifenilo (Wilbrink *et al.* 1987).

Algunos congéneres, o sus metabolitos, muestran desorden endócrino, incluyendo la estrogenicidad y la anti-estrogenicidad. En general los PCBs orto-substituidos son estrogénicos mientras que los PCBs coplanares son anti-estrogénicos, como es la 2,3,7,8-TCDD (Li *et al.* 1994). Según un análisis reciente (Brouwer *et al.* 1999), los PCBs pueden no solo afectar el sistema de estrógenos, sino también el sistema andrógeno, el sistema de la hormona tiroides, el sistema retinoide, el sistema corticoesteroide y otros varios senderos endócrinos. Además, los efectos en el sistema tiroides en poblaciones silvestres de aves que comen pescado y focas cautivas han sido correlacionados con la exposición a PCBs (Brouwer *et al.* 1999).

Se ha encontrado que los PCBs orto substituidos (no tipo dioxinas) tienen los mayores efectos en la función neuroquímica. Se encontró que reducen la síntesis de dopamina y además se estableció que los efectos eran causados por los congéneres en vez de sus metabolitos. El 2,2'-diclorobifenilo (PCB 4) fue el congénere más potente (Seegal and Shain 1992).

El PCB 77 tipo dioxina (3,3',4,4'-TeCB) también provocó cambios a largo plazo en los cambios conductuales y neuroquímicos en animales de laboratorio, incluyendo alteraciones en la función de la dopamina. Este congénere, sin embargo, no se acumuló en el tejido cerebral de la misma manera que algunos congéneres orto-substituidos, indicando que opera vía un segundo mecanismo, o que el agente activo es un metabolito (Seegal y Shain 1992).

Existe un cúmulo de información concerniente al ciclo global de los PCBs recopilado a partir de las preocupaciones sobre el impacto ambiental de estos químicos. Los PCBs son altamente persistentes. Aunque hay evidencia de biodegradación en sedimentos contaminados (ver Brown y Wagner 1989) y algunos mamíferos marinos parecen ser capaces de degradar selectivamente algunos de los congéneres menos clorados (Boon *et al.* 1987), la capacidad de detoxificación de estos procesos parecería ser algo limitada. De hecho, Cummins (1988) ha sugerido que a menos que se detenga la emisión de PCBs, la extinción eventual de mamíferos marinos es entonces una posibilidad real.



Los niveles de PCBs en material biológico pueden ser varios órdenes de magnitud superiores que en el ambiente. Los PCBs se bioconcentran en un factor de 6.000 para peces y 47.000 para invertebrados (Jones *et al.* 1988). Train (1979) reporta factores de bioconcentración de entre 2.500 y 100.000.

Se ha encontrado que los efectos de exposición crónica a PCBs en los mamíferos marinos incluyen malformaciones y deterioros en el éxito reproductivo (Reijnders, 1986). Más recientemente, han estado involucrados en los brotes de enfermedades entre poblaciones de focas y delfines (ver análisis de Gilbertson, 1989) sugiriendo que pueden tener una influencia disruptora de la capacidad inmune.

Los PCBs son controlados bajo la mayoría de los instrumentos legales internacionales relacionados con los organoclorados, *inter alia*, las Convenciones de Barcelona, Helsinki, Basilea, Bamako, Rotterdam, OSPAR y LRTAP y la Comisión Conjunta Internacional de los Grandes Lagos. Además, los PCBs son objeto de una prohibición de producción global bajo la Convención de COPs del PNUMA que actualmente se está negociando. En la CE, las aplicaciones para los PCBs primero fueron restringidas por la directiva 76/769/EEC, la cual se ocupa de la venta y el uso de sustancias y mezclas peligrosas (EC 1976). Esta directiva, y su enmienda (EC 1991) restringieron las aplicaciones de PCBs y sus reemplazos, los terfenilos policlorados (PCTs).

Las regulaciones de la CE sobre la disposición final de PCBs, como lo establece la Directiva de 1996, dictan que la desaparición progresiva de PCBs debe estar finalizada para el 2010. Más aún, las legislaciones nacionales para lograrlo deberían haber sido dictadas antes de marzo de 1998. Varios países dejaron pasar esta fecha tope y a mediados de 1999, la CE inició una acción a través de la Corte Europea de Justicia contra Alemania, Grecia, España, Portugal y el Reino Unido por fracasar en implementar la directiva (ENDS 1999).

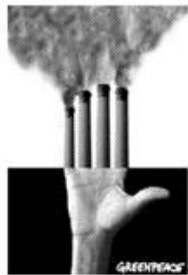
En la Comunidad Europea, los PCBs son considerados "sustancias de la lista negra" (Gardiner y Mance 1984) aunque ninguna directiva regulatoria ha sido propuesta. Los PCBs también están incluidos en la "lista roja" propuesta por el Reino Unido (Jones *et al.* 1988). El Acta para el Control de Sustancias Tóxicas de los Estados Unidos (TOSCA) señala que los desechos que contengan más de 50ppm de PCBs sea clasificados como peligrosos (Rogan 1995).

En Argentina no hay prohibición de los PCBs, ni restricciones a su uso. Sus residuos son considerados peligrosos y como tales deben manejarse, pero su empleo no tiene restricciones legales.

Referencias



- ATSDR (1997) Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service (CD-ROM)
- Boon, J.P., Reijnders, P.J.H., Dols, J., Wensvoort, P. & Hillebrand, H.T.J. (1987) The kinetics of individual polychlorinated biphenyl congeners in female harbour seals (*Phoca vitulina*), with evidence for structure-related metabolism. *Aquat. Toxicol.* 10: 307-324
- Brouwer, A., Longnecker, M.P., Birnbaum, L.S., Cogliano, J., Kostyniak, P., Moore, J., Schantz, S. & Winneke, G. (1999) Characterization of potential endocrine-related health effects at low-dose levels of exposure to PCBs. *Environmental Health Perspectives* 107(Suppl. 4): 639-649
- Brown, J.F., Carnahan, J.C., Dorn, S.B., Groves, J.T., Ligon, W.V., May, R.J., Wagner, R.E. & Hamilton, S.B. (1988) Levels of bioactive PCDF congeners in PCB dielectric fluids from transformers *Chemosphere* 17(9): 1697-1702
- Cummins, J.E. (1988) Extinction: The PCB threat to marine mammals *The Ecologist* 18 (6): 193-195.
- de Voogt, P. & Brinkman, U.A.Th. (1989) Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In: Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxines and related products. Kimbrough, R.D. & Jensen, A.A. [Eds] *Topics in environmental health, Vol.4.* Publ. By Elsevier Science Publishers B.V.: 3-29
- EEC (1976) Council Directive 76/769/EEC of 27 July 1976 on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. *OJ L* 262: 201-203
- EEC (1991) Council Directive 91/339/EEC of 18 June 1991 amending for the 11th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. *OJ L* 186, 12.7.1991: 64-65
- ENDS (1999) UK in dock over PCBs directive. *ENDS Report* 294, July 1999, p. 43
- Gardiner, J. & Mance, G. (1984) United Kingdom water quality standards arising from European Community Directives. *WRC Technical Report TR 204* WRC Medmenham, 39 pp
- Gilbertson, M. (1989) Effects on fish and wildlife populations. In: Kimbrough R.D. & Jensen, A.A. [editors]. *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products.* Elsevier, Amsterdam.
- Jones, A., Hedgecote, S. & Zabel, T.F. (1988) Information related to proposed "Red List" substances *WRC Report PRU 1901-M/2* 73pp
- Kholkute, S.D., Rodriguez, J. & Dukelow, W.R. (1994) The effects of polybrominated biphenyls and perchlorinated terphenyls on *in vitro* fertilization in the mouse. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 26: 208-211
- Lees, P.S.J., Corn, M. & Breyse, P.N. (1987) Evidence for dermal absorption as the major route of body entry during exposure of transformer maintenance and repairmen to PCBs. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 48(3): 257-264
- Li, M.H., Zhao, Y.-D. & Hansen, L.G. (1994) Multiple dose toxicokinetic influence on the estrogenicity of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 53: 583-590
- Longnecker, M.P., Rogan, W.J. & Lucier, G. (1997) The human health effects of DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) and PCBs (polychlorinated biphenyls) and an overview of organochlorines in public health. *Annual Review of Public Health* 18: 211-244
- Reijnders, P.J.H. (1986) Reproductive failure in common seals feeding on fish from polluted coastal waters. *Nature* 324: 456-457.
- Rice, D.C. (1999) Behavioral impairment produced by low-level postnatal PCB exposure in monkeys. *Environmental Research Section A* 80: S113-S121
- Roch, P. & Cooper, E.L. (1991) Cellular but not humoral antibacterial activity of earthworms is inhibited by Aroclor 1254. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 22: 283-290
- Rogan, W.J. & Gladen, B.C. (1992) Neurotoxicology of PCBs and related compounds. *NeuroToxicology* 13: 27-36



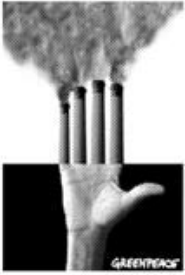
- Rogan, W.J. (1995) Environmental poisoning of children- lessons from the past. *Environmental Health Perspectives* 103(6): 19-23
- Safe, S. (1984). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): Biochemistry toxicology and mechanism of action. *CRC Critical Reviews of Toxicology* 13 4 319-395.
- Seegal, R.F. & Shain, W. (1992) Neurotoxicity of polychlorinated biphenyls. The role of ortho-substituted congeners in altering neurochemical function. In: Isaacson, R.L. & Jensen, K.F., (Eds) *The vulnerable brain and environmental risks. Volume 2: Toxins in food.*, Publ: Plenum Press: 169-195
- Shalat, S.L., True, L.D., Fleming, L.E. & Pace, P.E. (1989) Kidney cancer in utility workers exposed to polychlorinated biphenyls (PCBs). *British Journal of Industrial Medicine* 46: 823-824
- Swami, K., Narang, A.S., Narang, R.S. & Eadon, G.A. (1992) Thermally induced formation of PCDD and PCDF from tri- and tetrachlorobenzene in dielectric fluids. *Chemosphere* 24(12): 1845-1853
- Train, R.E. (1979) *Quality criteria for water.* Castle House Publications 256pp
- Wilbrink, M., de Vries, J., Vermeulen, N.P.E., Janse, C. & de Vlieger, T.A. (1987) Effects of dihalogenated biphenyls on various functional parameters in the pond snail *Lymnaea stagnalis*. *Comparative Biochemistry and Physiology* 87A(4): 1025-1031
- Wilbrink, M., Treskes, M., de Vlieger, T.A. & Vermeulen, N.P.E. (1990) Comparative toxicokinetics of 2,2'- and 4,4'-dichlorobiphenyls in the pond snail *Lymnaea stagnalis* (L.). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 19: 565-571

A.1.4 Hexaclorociclohexano (HCH)

La mezcla de hexaclorociclohexanos es producida por la reacción fotoquímica entre cloro y benceno (Safe 1993). El grado técnico del hexaclorociclohexano (HCH) consta de diferentes formas isoméricas. El contenido aproximado de isómeros es alfa-HCH (60-70%), beta-HCH (7-10%), gamma-HCH (14-15%), delta-HCH (7%), y epsilon-HCH (1-2%). El lindano es el isómero gamma del hexaclorociclohexano, y es comercialmente producido por la purificación del HCH técnico (Safe 1993). Este compuesto ha sido producido mundialmente para usarse como insecticida para controlar langostas, plagas de arroz y algodón, larvas de escarabajo, y otras plagas del suelo. El lindano ha sido utilizado para la protección de semillas, para el tratamiento de aves de corral y ganado, y para el control de insectos domésticos. También es usado aún contra la sarna y la pediculosis, usualmente en lociones, cremas y shampoos.

Los Alfa, beta, y gamma-HCH son los isómeros más importantes en términos de impacto ambiental. La relativamente alta estabilidad y lipofilicidad del HCH y su patrón global de uso han resultado en contaminación ambiental significativa por este organoclorado. Una vez introducido en el ambiente, el HCH puede persistir por muchos años (Martijn y Schreuder 1993). El isómero beta es el más persistente de los isómeros (ATSDR 1997).

En humanos, la ingesta de compuestos de HCH se debe en gran parte a su consumo a través de los alimentos (Toppari *et al.* 1995). Los alfa, beta y gamma-HCH se han registrado en leche materna humana, siendo el isómero beta el más ubicuo (Waliszewski *et al.* 1996; Safe 1993). La distribución, generalmente menor, de los isómeros alfa y gamma en comparación con el beta-HCH, se debe a su más rápida eliminación del cuerpo. Como muchos organoclorados persistentes, se ha encontrado que los niveles de HCH en el cuerpo aumentan con la edad (ASTDR 1997).

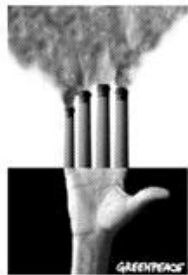


Se han detectado isómeros de hexaclorociclohexano en aire, agua superficial y subterránea, y sedimentos (El-Gendy *et al.* 1991; Safe 1993; Xu 1994; Tan y Vijayaletchumy 1994; Skark y Zullei-Seibert 1995; Ramesh *et al.* 1991); en plantas (Xu 1994), aves, peces y mamíferos (Smith 1991; Xu 1994; Abd-Allah 1994; Norstrom y Muir 1994). En los humanos, el lindano se concentra principalmente en el tejido adiposo (Safe 1993). Se ha reportado que el lindano y otros compuestos organoclorados se pueden transferir a través del camino suelo→ gusano de tierra→ave/mamífero (Hernández, *et al.* 1992; Romijn *et al.* 1994) causando por esto un envenenamiento secundario.

El lindano, isómero gamma del hexaclorociclohexano, es tóxico para los animales, humanos y especies acuáticas. Un envenenamiento agudo por lindano en animales provoca un aumento de la frecuencia respiratoria, agitación acompañada de una mayor frecuencia de micción, espasmos musculares intermitentes en el cuerpo entero, salivación, afilado de dientes y sangrado consecuente de la boca, movimiento hacia atrás con pérdida de balance y caída, retracción de la cabeza, convulsiones, jadeo y mordidas, y colapso y muerte usualmente en un día (Smith 1991).

Los efectos crónicos sobre la salud pueden ocurrir algún tiempo después de la exposición al lindano y pueden durar meses o años. Se ha visto que el lindano puede causar cáncer de hígado, pulmón, glándulas endócrinas y otros tipos de cáncer en animales (Smith 1991). Una sobreexposición repetida puede dañar el hígado. Los efectos tóxicos crónicos pueden incluir acortamiento del periodo de vida, problemas reproductivos, disminución de la fertilidad, y cambios en la apariencia o conducta. Las diferentes acciones de los isómeros de hexaclorociclohexano pueden producir efectos variables en diferentes regiones del sistema nervioso y en diferentes especies de animales (Nagata *et al.* 1996).

El hexaclorociclohexano puede ser introducido al ambiente por descargas industriales, aplicaciones o derrames de insecticidas, y puede causar daños significativos. Los efectos tóxicos agudos pueden incluir la muerte de animales y la muerte o una baja frecuencia de crecimiento en plantas (Bunton 1996, Smith 1991). La concentración de insecticidas en las aguas superficiales no alcanza ordinariamente las concentraciones de toxicidad aguda para la fauna acuática. Sin embargo, el lindano tiene una toxicidad crónica para la vida acuática. Los efectos de las bajas concentraciones de insecticida a menudo aparecen sólo después de relativamente largos tiempos de exposición. La exposición crónica a insecticidas, como el lindano, (Schulz *et al.* 1995) puede ser peligrosa para los macroinvertebrados de agua dulce aún en concentraciones inesperadamente bajas. Los efectos en bajas concentraciones pueden depender de la especie y la sustancia, y por lo tanto no pueden ser predichos desde los datos de toxicidad en concentraciones mayores.



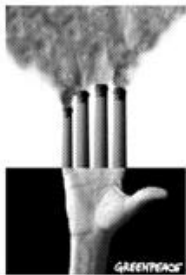
El hexaclorociclohexano, como químico tóxico, persistente y bioacumulativo, es motivo de la legislación de la Comunidad Europea. Los valores límite y objetivos de calidad para las descargas de hexaclorociclohexano son establecidos por la Directiva 84/491/EEC y enmiendas (EEC 1984). Los usos del hexaclorociclohexano (incluyendo el lindano) fueron severamente restringidos bajo el Protocolo de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs), el cual fue adoptado en 1998 y tiene 36 partes contratantes abarcando no sólo Europa, sino también Canadá y los Estados Unidos de América (UNECE 1998). El Protocolo de los COPs es parte de la Convención de 1979 sobre la Contaminación Transfronteriza a Larga Distancia (LRTAP, por sus siglas en inglés), la cual está bajo los auspicios del Consejo Económico de las Naciones Unidas para Europa. El lindano también está incluido en el Anexo III de la Convención de Rotterdam de 1998 sobre el Procedimiento de Consentimiento Informado Previo (PIC procedure) entre otros 27 químicos (FAO/UNEP 1998). Bajo el procedimiento PIC, los países no deberían exportar ningún químico a ningún otro país sin antes recibir un permiso explícito. Para evitar barreras de comercio injustas a través de la implementación de la Convención, cualquier país que ha rechazado importar un químico deberá también dejar de producirlo nacionalmente y no podrá importarlo desde un país que no sea parte de la Convención.

Referencias

- Abd-Allah, A.M.A. (1994) Residue levels of organochlorine pollutants in fish from Abu-Quir Bay and Idku Lake, Alexandria, Egypt. *Toxicological and Environmental Chemistry* 44: 65-71
- ASTDR (1997) ATSDR's toxicological Profiles on CD-ROM. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service, Publ: Lewis Publishers.
- Bunton T.E. (1996). Experimental chemical carcinogenesis in fish. *Toxicologic Pathology*, Vol.24, No.5, Pp.603-618.
- EEC (1984) Council Directive 84/491/EEC of 9 October 1984 on limit values and quality objectives for discharges of hexachlorocyclohexane. *OJ L* 274: 11-17
- El-Gendy, K.S., Abdalla, A.A., Aly, H.A., Tantawy, G. & El-Sebae, A.H. (1991) Residue levels of chlorinated hydrocarbon compounds in water and sediment samples from Nile branches in the delta, Egypt. *J. Environ. Sci. Health B*26(1): 15-36
- FAO/UNEP (1998) Rotterdam Convention on the prior informed consent procedure for certain hazardous chemicals and pesticides in international trade. Publ. FAO/UNEP
- Hernandez, L.M., Fernandez, M.A. & Gonzales, M.J. (1992) Organochlorine pollutants in water, soils, and earthworms in the Guadalquivir, Span. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 49: 192-198
- Martijn, A., Bakker, H. & Schreuder, R.H. (1993) Soil persistence of DDT dieldrin, and lindane over long period. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51: 178-184
- Nagata K., Huang C.S., Hamilton B.J., Carter D.B., Narahashi T. (1996). Differential-effects of hexachlorocyclohexane on the gaba receptor subunits expressed in human embrionic kidney-cell line. *Brain Research*, Vol.738, No.1, pp.131-137.
- Norstom, R.J. & Muir, D.C.G. (1994) Chlorinated hydrocarbon contaminations in arctic marine mammals. *The Science of the Total Environment* 154: 107-128
- Ramesh, A., Tanabe, S., Murase, H., Subramanian, A.N. & Tatsukawa, R. (1991) Distribution and behaviour of persistent organochlorine insecticides in paddy soil and sediments in the tropical environment: A case study in South India. *Environmental Pollution* 74: 293-307
- Romijn C.A.F.M., Luttik R., Canton J.H. (1994). Presentation of a general algorithm to include effect



- assessment on secondary poisoning in the derivation of environmental-quality criteria.2. Terrestrial food-chains. *Ecotoxicology and environmental safety*, 1994, Vol.27, No.2, pp.107-127.
- Schulz R., Liess M. (1995). Chronic effects of low insecticide concentrations on fresh-water *Caddisfly Larvae*. *Hydrobiologia*, Vol.299, No.2, pp.103-113.
- Skark, C. & Zullei-Seibert, N. (1995) The occurrence of pesticides in groundwater – results of case-studies. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 58: 387-396
- Smith A.G. (1991). Chlorinated Hydrocarbon Insecticides. In: *Handbook of pesticide toxicology. Volume 2. Classes of pesticides.* [Eds] Hayes W.J. and Laws E.R. Academic Press, Inc., pp.731-860.
- Tan, G.H. & Vijayaletchumy, K. (1994) Organochlorine pesticide residue levels in peninsular Malaysian rivers. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 53: 351-356
- Toppari J., Larsen J.C., Christiansen P., Giwercman A., Grandjean P., Guillette L.J., Jegou B., Jensen T.K., Jouannet P., Keiding N., Leffers H., McLachlan J.A., Meyer O., Muller J., Rajpert-De Meyts E., Scheike T., Sharpe R., Sumpter J., Skakkebaek N/E. (1995). Ministry of Environment and Energy. Denmark. Male reproductive health and environmental chemicals with estrogenic effects. Miljøprojekt nr 290 1995. Copenhagen. Danish Environmental Protection Agency, 1995.
- UNECE (1998) Protocol to the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP) on Persistent Organic Pollutants. Adopted Aarhus, June 1998, United Nations Economic Council for Europe.
- Waliszewski, S.M., Pardo Seda, V.T., Chantiri P., J.N., Infanzon R., R.M. & Rivera, J. (1996) Organochlorine pesticide residues in human breast milk from tropical areas in Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57: 22-28
- Xu, Y & Zhang, Y. (1994) Hexachlorocyclohexane (HCH) residues in Ya-Er Lake area, China. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 57: 53-61



APÉNDICE 2 – CURTIEMBRES

A.2.1 Introducción

El curtido es el proceso por el cual el cuero de los animales se convierte en piel. Los cueros, después de remover la carne y grasa, se tratan con químicos que enlazan en forma cruzada las microscópicas fibras de colágeno y evitan la degradación biológica, química y térmica. El material resultante es fuerte, durable y flexible, y puede ser procesado posteriormente según el uso final deseado, i.e. adorno, teñido, pulido y cobertura para superficies. En consecuencia, no hay un solo proceso para producir piel, y se generarán muchos desechos distintos en cada etapa. Esto incluye químicos excedentes, gastados o degradados; sulfito volátil y vapores de solventes, residuos animales de operaciones como limpiado, raspado, partido y cepillado, y lodos resultantes del agua de desecho de los procesos o de las instalaciones de recolección (UNEP 1991, UNEP 1995, Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

La composición de un efluente combinado de curtiembre que no ha sido tratado se caracteriza por su alta demanda de oxígeno, alto contenido en sales, de sólidos, de sulfito, y posiblemente un alto nivel de cromo. También será fuertemente alcalino, pH 9 o superior (Harrison 1996, UNEP 1991, UNEP 1995, Kroschwitz y Howe-Grant 1995, Yamamoto y Win 1990).

A.2.2 El Proceso de Curtido, entradas Químicas y Desechos

A.2.2.1 Curado de cueros y pieles

En los países más desarrollados los cueros y pieles se remueven y curan sutilmente con sal en un matadero o centro local de recolección de cueros. La cantidad de material que atraviesa el proceso es relativamente regular, y está disponible una supervisión técnica. La preservación por refrigeración se está volviendo común, y los cueros y pieles entran a los canales comerciales y son transportados a las curtiembres para ser procesados (UNEP 1991).

En los países en desarrollo es común sacrificar animales en zonas rurales. La tasa de producción de cueros y pieles en estas condiciones es usualmente menor e irregular, ya que está determinada por las condiciones temporales. Bajo tales circunstancias, y con altas temperaturas ambientales, el curado no es sencillo. La sal, si hay, se aplica y luego se secan las pieles. Un gran inconveniente del secado es que el curtidor debe subsecuentemente revertir este proceso, y esto requiere de grandes volúmenes de agua (UNEP 1991, Kroschwitz y Howe-Grant 1995), por lo que se generan elevados volúmenes de salmuera contaminada.



A menudo el curado incorpora un tratamiento con insecticidas para minimizar el ataque de escarabajos y otros insectos durante el almacenamiento y transporte. Los insecticidas pueden incluir piretrinas, permetrina, p-diclorobenceno, silico-fluoruro de sodio y borax. Insecticidas anteriores como el DDT, hexaclorobenceno, dieldrin, y compuestos de arsénico y mercurio están prohibidos para dicho uso en muchos países industrializados debido a su persistencia y toxicidad ambiental. Sin embargo, este no es el caso en países en desarrollo (UNEP 1991).

A.2.2.2 Acondicionamiento

En esta etapa se prepara el cuero para el curtido a través de su limpieza y acondicionamiento, y asegurando el correcto contenido de humedad. Los pasos típicos son:

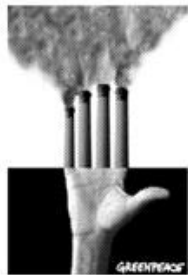
- a) Remojo / eliminación de suciedad, sangre, excremento. Los químicos incluyen hidróxido de sodio, sulfito de sodio, hipoclorito de sodio, agentes de remojo, surfactantes, emulsificantes y preparaciones de enzimas (UNEP 1991, Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

Contaminantes del Agua	DBO, DQO, sólidos suspendidos y disueltos, sales, nitrógeno orgánico
-------------------------------	--

- b) Encalado y remoción de pelo. La cal (hidróxido de calcio) se mezcla con sulfito de sodio para aflojar la lana y pelo, o disolver estos en una pulpa. La duración de este proceso puede variar de unas cuantas horas a varios días, y es responsable de la mayor parte de esta carga de DQO (demanda química de oxígeno) de la curtiembre. Las descargas de desechos con una alta DQO pueden resultar en un severo agotamiento de oxígeno, y en casos extremos, la total anoxia de las aguas que se reciben (UNEP 1991, Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

Contaminantes del Agua	DBO, DQO, sólidos suspendidos y disueltos, alcalinidad, sulfitos, nitrógeno orgánico y amoniacal
Contaminantes del Aire	Sulfuro de Hidrógeno
Contaminantes Sólidos	Pelo, cal, grasa y materia orgánica que contenga lodo

- c) Desencalado, la eliminación de cal es necesaria para evitar la interferencia con la etapa subsecuente de curtido. Sigue un minucioso lavado para la aplicación de químicos neutralizantes como los ácidos sulfúrico, clorhídrico, láctico o fórmico. También puede usarse el cloruro de amonio. El lavado requiere de abundantes cantidades de agua, y la acidificación de líquidos que contengan sulfito puede generar gases tóxicos de sulfuro de hidrógeno. Un tratamiento previo con peróxido de



hidrógeno o bisulfito de sodio oxidará el sulfito y evitará este problema (UNEP 1991, UNEP 1995, Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

Contaminantes del Agua	DBO, DQO, sólidos disueltos, amonia N
Contaminantes del Aire	Amoniaco

- d) El remojado es un proceso enzimático, que elimina la cal, fibras de proteína y productos de degradación, mejorando así el grano de la piel, y la producción y alargamiento general de las pieles subsecuentes. El material del remojado está compuesto típicamente de 50% harina de madera u otro acarreador, 30% de agente descalcador (cloruro de amonio), y 1-5% de enzima pancreática. Esta combinación reemplaza un proceso antiguo que implicaba tratamientos con excrementos de perros o palomas (UNEP 1991, UNEP 1995, Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

Contaminantes del Agua	DBO, DQO, sólidos disueltos, amoniaco N
Contaminantes del Aire	Amoniaco

- e) El desengrasado de los cueros da como resultado una calidad mejorada de la piel final. Se usan solventes y/o surfactantes y ambos terminan en las aguas de desecho a través de la grasa disuelta. Los solventes utilizados incluyen derivados del petróleo, keroseno, y monoclorobenceno. El percloroetileno se usa para limpiar las pieles de oveja (UNEP 1991 Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

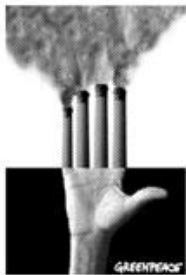
Contaminantes del Agua	Surfactantes, solventes, grasa, DBO, DQO
Contaminantes del Aire	Solventes

- f) El encurtido es la operación final del proceso. Involucra el ajuste del pH y la esterilización de la piel. Los químicos incluyen sal, y ácidos sulfúrico, clorhídrico, acético o fórmico. Los fungicidas como el tiobenzotiazol o paraclorometacresol también pueden ser usados, como reemplazos para el para-nitrofenol, pentaclorofenol, naftol, y fungicidas de mercurio, los cuales son ahora considerados como tóxicos para tal uso (UNEP 1991, Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

Contaminantes del Agua	Residuos de fungicidas, DBO, DQO, sólidos suspendidos o disueltos, pH ácido
-------------------------------	---

A.2.2.3 Curtido

El curtido es la estabilización de la estructura de colágeno del cuero, usando químicos naturales o sintéticos. Una amplia variedad de agentes químicos están disponibles, siendo el CROMO el más comúnmente usado. Por ejemplo, más del 95% de toda la piel elaborada en los EEUU es curtida con cromo (Kroschwitz y Howe-Grant 1995). No hay



desechos sólidos que se deriven directamente, sin embargo se generarán efluentes ácidos que contengan agentes químicos sin usarse. Los lavados subsecuentes liberarán químicos no fijados provenientes del cuero, y el tratamiento de los efluentes resultará en la producción de lodos contaminados.

La mayoría de las pieles hoy son curtidas con cromo en tambores durante 4-24 horas (UNEP 1991). Se usan sales de cromo debido a que además de que forman los enlaces necesarios con los grupos carboxílicos de fibras de colágeno, también son baratos. Además, la piel resultante es resistente al agrietamiento al doblarse, es fuerte, durable y de un color suave (azul) que fácilmente puede ser teñido.

Otros químicos que pueden ser usados como materiales primarios de curtido o como complementos del cromo incluyen sales de aluminio, circonio, y titanio. Además, los SYNTANS (productos sulfonados del fenol, cresol y naftaleno o resinas derivadas de los ácidos poliuretanos o poliacrílicos) se están empleando solos o en asociación con cromo y taninos vegetales, para el recurtido o como agentes principales de curtido para ciertas pieles especiales (UNEP 1991, Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

Los agentes vegetales de curtido se extraen de la madera/corteza de ciertos árboles. Los compuestos usados tienen la estructura general de los compuestos polifenólicos, y los más comúnmente usados son derivados del pirogalol (tri-hidroxibencene) y derivados del catecol (Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

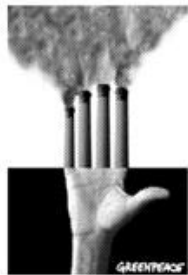
En general, los mismos pasos se llevan a cabo en la preparación del cuero para el curtido vegetal como se llevan a cabo en la preparación para el curtido por cromo (ver arriba).

Contaminantes del Agua	Cromo/taninos vegetales/otros, DBO, DQO, sólidos suspendidos y disueltos, pH ácido
Contaminantes Sólidos	Cromo conteniendo materia de agua residual/orgánica y cepilladuras

A.2.2.4 Actividad post-curtido

Siguiendo el proceso de curtido, algunas operaciones mecánicas pueden tener lugar para nivelar la superficie del material natural irregular (agrietado, rasurado, cepillado). Estas operaciones producen una combinación de sólidos, agua exprimida y químicos de curtido sin fijarse.

Siguiendo estos procesos las pieles se secan y terminan. La cubierta de la superficie consiste en tintes o pigmentos dispersos en un aglutinante. La laca de nitrocelulosa o la laca de uretano puede entonces aplicarse con solventes orgánicos como capas superiores. Los químicos comunes utilizados en el terminado de la piel son: etil y butil



acetato, monoclorobenceno, percloroetileno, tolueno, tricloroetileno y xileno (UNEP 1991).

Contaminantes del Agua	DBO, DQO, sólidos disueltos, cromo/otros, sales, solventes
Contaminantes del Aire	Solventes
Contaminantes Sólidos	Cepillado con cromo, cromo/ materia orgánica con contenido de químicos

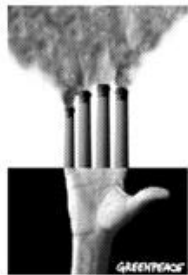
A.2.3 Químicos, Toxicidad y Opciones

A.2.3.1 Cromo

Las sales de cromo son los agentes de curtido más comúnmente usados. El sulfato de cromo (III) es más comúnmente usado, producido a partir de la reducción de dicromato de potasio o ácido crómico (UNEP 1995). Sin embargo, el uso del cromo es controversial en relación con la persistencia y toxicidad potencial de algunas de sus formas químicas. Puede tener lugar en estados de oxidación de II a VI, y el impacto en la vida humana, acuática y terrestre depende de estos estados. Las formas trivalente (III) y hexavalente (VI) se consideran de la mayor importancia biológica (USPHS 1997, Sadiq 1992, Alloway 1990, Richard y Bourg 1991, Southart *et al.* 1995, Katz 1991, Kimbrough *et al.* 1999).

La forma trivalente es la más común y es un nutriente traza esencial. Sin embargo, como cualquier elemento traza, pueden haber efectos tóxicos por la exposición de elevadas concentraciones (USPHS 1997, Katz 1991). Para los adultos se recomienda una ingesta diaria promedio de 50-200 ug/día de cromo (III) (USPHS 1997), y se requiere para la energía normal en el metabolismo. Sin embargo, el consumo de agua, pescado y otros productos alimenticios contaminados puede aumentar la ingesta diaria sobre los niveles recomendados, y la asimilación de niveles elevados durante largos periodos de tiempo puede resultar en efectos negativos a la salud, incluyendo irritación gastrointestinal, úlceras estomacales, daño a riñones e hígado (USPHS 1997). La exposición dérmica puede resultar en el enrojecimiento severo y la hinchazón de la piel.

El cromo hexavalente es no esencial y tóxico en concentraciones bajas. Los compuestos son corrosivos y pueden causar ulceración crónica de la piel y superficies respiratorias expuestas. Las reacciones en pieles alérgicas al cromo suceden inmediatamente después de la exposición y son independientes de la dosis. Además, la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasifica a los compuestos de cromo (VI) como cancerígenos (US Department of Health and Human Services, 1998, USPHS 1997). Los compuestos de cromo trivalente están sin clasificarse debido a la inadecuada evidencia en animales experimentales.



Ambos cromatos, el hexavalente y el trivalente, son usados en el proceso de teñido, y los trabajadores de curtidurías estarán expuestos a ambas formas. Sin embargo, debido a la presencia de otros químicos, particularmente sulfitos, la mayoría del cromo hexavalente se reducirá a su estado trivalente. El potencial de conversión al estado hexavalente más tóxico una vez descargado es considerado bajo, pero depende de varias condiciones físicas y químicas. Por ejemplo, la conversión es más probable en un ambiente sutilmente ácido (pH 5), y en la presencia de otros ciertos metales (manganeso o hierro) u oxígeno. Por lo tanto, aunque el cromo (III) sea el ion más frecuente en los lodos de curtidurías, si se usa como relleno para tierra con otros desechos industriales, particularmente desechos ácidos, o desechos domésticos que en la descomposición produzcan condiciones ácidas, puede tener lugar la conversión a un estado hexavalente más tóxico y biodisponible (UNEP 1991, Richard y Bourg 1991, Outridge y Scheuhammer 1993).

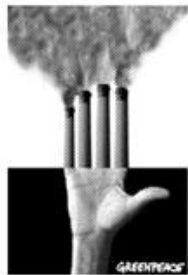
También es probable, debido a los procesos de oxidación en el punto de emisión, que el cromo transportado por el aire se encuentre presente en varios compuestos de cromo [Cr(VI)] (Outridge y Scheuhammer 1993). Los efectos ambientales del cromo, i.e. la bioacumulación e implicaciones de toxicidad para la fauna, pueden resumirse como sigue:

El cromo (III) es un elemento traza esencial en animales, el cromo (VI) no lo es, y es considerado la forma más tóxica para los animales acuáticos y terrestres. Los efectos tóxicos incluyen daño al tejido, hinchazón y decoloración del tracto gastrointestinal, perforaciones nasales, funciones inmunes alteradas y reducción en la tasa de fertilidad (Kimbrough *et al.* 1999, Outridge y Scheuhammer 1993). Como se menciona arriba, la IARC clasifica al cromo (VI) como cancerígeno tanto para humanos como para animales. Con la actual incertidumbre en relación al potencial cancerígeno de los compuestos de cromo (III) (Outridge y Scheuhammer 1993, US Department of Health and Human Services 1998).

A.2.3.2 Agentes Vegetales de Curtido

Los agentes vegetales de curtido se extraen de la madera/corteza de ciertos árboles. Los compuestos usados tienen la estructura general de los compuestos polifenólicos, y los más comúnmente usados son derivados del pirogalol (1,2,3-trihidroxibenceno) y derivados del catecol (Kroschwitz y Howe-Grant 1995). Aunque los efluentes de curtido vegetal no contengan niveles persistentes de cromo, y muchos de los derivados de la planta usados se degradarán en horas/días, aún requerirán de un extenso tratamiento debido a su alto pH, un alto DBO/DQO, y altas concentraciones de sulfito, sales y amoníaco (UNEP 1991).

Además, se debe tener un extremo cuidado cuando se manejen estos compuestos debido a sus propiedades toxicológicas. Por ejemplo, la ingesta de 1,2,3-



trihdroxibenceno puede provocar irritaciones gastrointestinales, daños renales y hepáticos, y en casos extremos el colapso circulatorio y la muerte (Budavari *et al* 1989). El envenenamiento ha ocurrido a través de la absorción dérmica.

En términos de conveniencia comercial, la calidad de la piel de curtido vegetal es altamente deseable. Se le puede dar forma mecánicamente y es durable y flexible. A menudo es la piel de selección para el trabajo de artesanía y trabajo especializado. Sin embargo, como no es tan termalmente estable como la piel curtida con cromo, sus usos son considerablemente limitados (UNEP 1991).

A.2.3.3 Químicos alternativos para el curtido

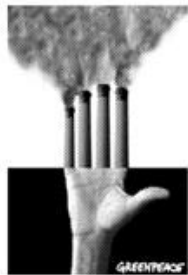
Un gran número de químicos alternativos para el curtido están disponibles, los cuales tienen una toxicidad aguda menor al cromo. Los ejemplos incluyen sales de aluminio, titanio, hierro y circonio, siendo el titanio el más apropiado.

El titanio es un elemento abundante, que produce sales de una toxicidad generalmente baja. Además, el sulfato de aluminio puede usarse con el equipo existente de curtido convencional. Para mejorar la reactividad del titanio con el cuero, se emplea un paso pre-curtido, donde la matriz de colágeno se fija primero con un derivado polisacárido. Entonces el absorción del titanio será cercana al 100% (UNEP 1991).

La piel curtida con titanio es blancuzca en apariencia y es conveniente para la comercialización, aunque las propiedades finales no correspondan a aquellas alcanzadas exactamente con el curtido con cromo. Es este factor el que hasta hoy ha desanimado la aceptación y extensa adopción en el mercado (UNEP 1991).

A.2.3.4 Solventes

Ambos procesos de desengrasado y terminado, involucran el uso de solventes. Los surfactantes pueden usarse en lugar de solventes en los procesos de desengrasado. En el terminado, se está aumentando el uso de productos no basados en solventes. Sin embargo, los siguientes químicos aún se utilizan comúnmente, y por lo tanto están presentes en aguas de desecho y en el ambiente atmosférico de trabajo (UNEP 1991):



Butanol	Etilmercaptano
Etil acetato	Etilenglicol
Butil acetato	Metilbutilcetona
Isobutil acetato	Metiletilcetona
Ácido fórmico	Percloroetileno
Monoclorobenceno	Tolueno
Ciclohexano	Tricloroetileno
Di-isobutilcetona	Xileno
Etilbenceno	

Brevemente, las propiedades toxicológicas de estos químicos para humanos son las siguientes:

Butanol: puede causar irritación de membranas mucosas, dermatitis por contacto, dolor de cabeza, mareo, y somnolencia (Budavari 1989).

Butil acetato: puede causar irritación y conjuntivitis. Narcótico en altas concentraciones (Budavari 1989).

Ácido fórmico: cáustico a la piel. Se ha reportado que la absorción crónica causa albuminuria y hematuria, i.e. la presencia de albúmina y sangre en la orina, síntomas de enfermedad del riñón (Budavari 1989).

Monoclorobenceno: dañino por inhalación. Puede ocasionar dolores de cabeza, náusea y vómito. También es irritante para los ojos y piel (USPHS 1997).

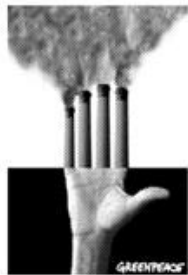
Ciclohexano: un irritante de la piel, en altas concentraciones puede actuar como narcótico (Budavari 1989).

Etilbenceno: irritante para los ojos, piel y membranas mucosas. Narcótico en altas concentraciones (Budavari 1989).

Etilmercaptano: irritante para membranas mucosas. Narcótico en altas concentraciones (Budavari 1989).

Etilen glicol: constituye una amenaza cuando se ingiere. Estimulación transitoria del sistema nervioso central (SNC) seguida de depresión, vómito, somnolencia, coma, fallas respiratorias, convulsiones, y fallas renales (Budavari 1989).

Percloroetileno: narcótico en altas concentraciones. Efectos en el SNC que incluyen dolor de cabeza, vértigo, temblores, náusea y vómito, y fatiga. En niveles más altos se



han reportado inconsciencia, daños de hígado y riñón (Commission of the European Communities 1986, Budavari 1989). El contacto con la piel también puede provocar dermatitis (Budavari 1989).

Tolueno: narcótico en altas concentraciones (Budavari 1989).

Tricloroetileno: exposiciones moderadas pueden causar síntomas similares a la embriaguez alcohólica. La inhalación e ingestión puede resultar en mareo, somnolencia, dolores de cabeza, náusea y posible inconsciencia. También es irritante a la piel y ojos. Concentraciones más altas se han atribuido a la fibrilación ventricular, y se ha encontrado que puede provocar carcinomas hepatocelulares (UNEP 1991, Commission of the European Communities, 1986, Budavari 1989).

Xileno: puede ser narcótico a altas concentraciones (Budavari 1989).

A.2.3.5 Fungicidas e Insecticidas

Como se menciona arriba, el curado a menudo incorpora el tratamiento con insecticidas para desanimar a los escarabajos y otros insectos a atacar durante el almacenamiento y transporte. Los insecticidas pueden incluir piretro, permetrina, p-diclorobenceno, silicofluoruro de sodio y borax (borato de sodio). El DDT, hexaclorobenceno, dieldrin, y compuestos de arsénico y mercurio están prohibidos para tales usos en muchos países industrializados debido a su persistencia y toxicidad ambiental. Sin embargo, este no es el caso en los países en desarrollo (UNEP 1991).

Tanto el piretro como la permetrina son plaguicidas piretroides. La permetrina es un compuesto organoclorado y es irritante para la piel y los ojos (Budavari 1989, Hartley *et al.* 1987). El contacto de la piel con el piretro puede provocar náusea, vómito, dolores de cabeza y otros desórdenes al SNC (Budavari 1989). Además, este plaguicida está clasificado como altamente tóxico para peces (Hartley *et al.* 1987 Kidd *et al.* 1986). El p-diclorobenceno se reporta como provocante de dolores de cabeza y mareos, efectos tóxicos en el riñón e hígado, y aumenta las tasas de cáncer entre animales experimentales (USPHS 1997, Bornatowicz *et al.* 1994). No hay evidencia directa de que le p-DCB pueda causar cáncer, defectos de nacimiento, o que afecte la reproducción en humanos. Sin embargo, el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DSSH) en los Estados Unidos ha determinado puede esperarse razonablemente que el p-DCB sea cancerígeno. La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha determinado que el p-DCB es un posible cancerígeno para los humanos. La EPA también ha determinado que el p-DCB es un posible cancerígeno humano. El p-DCB es un cancerígeno animal listado (Umamura *et al.* 1992).

Los fungicidas como el tiobenzotiazol o paraclorometacresol (4-cloro-3-metilfenol) pueden usarse durante el proceso de encurtido, donde el cuero se esteriliza. El p-



Nitrofenol, pentaclorofenol, naftol, y los fungicidas de mercurio, son ahora considerados como demasiado tóxicos y no deben usarse más (UNEP 1991, Kroschwitz y Howe-Grant 1995).

El creciente uso de insecticidas y biocidas para la preservación del cuero presenta serios problemas para las operaciones subsecuentes de la curtiduría. La lavado del plaguicida de los cueros durante el curtido puede provocar que las aguas de desecho, y por lo tanto los ríos, se contaminen con estos químicos. Además, el manejo mismo de estos químicos, así como los cueros preservados, puede envenenar a los trabajadores (UNEP 1991).

A.2.3.6 Químicos Misceláneos

Estos incluyen surfactantes, sulfitos, compuestos de amonio, tintes, emulsificantes y preparaciones de enzimas. Los compuestos individuales varían enormemente de una curtiembre a otra. Sin embargo es probable que los residuos de estos químicos estén presentes en efluentes y lodos sin tratar.

A.2.4 Tratamiento del Desecho, Evacuación del Lodo y Reciclado

A.2.4.1 Tratamiento

Los desechos de curtiembres están clasificados como peligrosos y desechos prioritarios debido a la presencia del cromo (EPA 1981, MINDEC 1990, MINDEC 1995, Kroschwitz y Howe-Grant 1995), y aún si se alcanzan los estándares de calidad del efluente, y se elimina el cromo de las aguas de desecho, el curtidor aún enfrenta el problema de la evacuación del lodo contaminado.

Como se menciona arriba, la composición de un efluente combinado de la curtiembre que no ha sido tratado se caracteriza por la alta demanda de oxígeno, alto contenido en sales, sólidos, sulfito, nitrógeno amoniacal y, si el cromo ha sido usado, una persistente carga del mismo aún permanecerá. También será altamente alcalino, pH 9 o superior (Harrison 1996, UNEP 1991, UNEP 1995, Kroschwitz y Howe-Grant 1995, Yamamoto y Win 1990). Los desechos sin tratar descargados en las aguas superficiales pueden traer el rápido deterioro de sus cualidades físicas, químicas y biológicas (UNEP 1991).

Por ejemplo, los desechos pueden dar origen a olores perjudiciales provenientes de la descomposición de la materia orgánica. Su descomposición puede reducir el oxígeno disuelto en el agua el cual es vital para la vida acuática. El agua también puede volverse salina y dura debido a la presencia de sales inorgánicas, y puede adquirir alguna toxicidad proveniente del cromo, sulfito y amoníaco en los desechos. La liberación de compuestos nitrogenados estimulará el crecimiento de plantas, contribuyendo a la eutroficación del cuerpo de agua receptor. Microorganismos patógenos como los B.



antrax también pueden estar presentes. Finalmente, debido a la turbiedad y color, la fotosíntesis puede restringirse, afectando el eslabón primario de la cadena alimenticia (UNEP 1991).

Físicamente, el agua de desecho parecerá turbia, con color (usualmente rojo), espumosa y maloliente. La mayoría del cromo estará en la forma de hidróxido de cromo (III), el cual formará un verde precipitado a altos niveles de pH, i.e. 12 ó superior (UNEP 1995). El tratamiento incluirá el ajuste del pH, oxidación del sulfito, precipitación y coagulación química, deposición por gravedad y tratamientos biológicos (digestión anaeróbica y lodos activados) (Kabdasli *et al.* 1993, Tunay *et al.* 1994, Yamamoto y Win 1990, UNEP 1991, UNEP 1995, Harrison 1996).

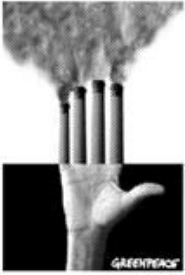
Para remover el cromo específicamente, usualmente se emplea un proceso de dos etapas. Primero, el cromo hexavalente se reduce a su forma trivalente. El dióxido de azufre se usa comúnmente en este proceso (UNEP 1991, UNEP 1995). Esto es seguido por la precipitación de cromo trivalente en la forma de un hidróxido insoluble. Esto es alcanzado por la adición de cal. Sin embargo, aunque esto es un medio eficiente para tratar el efluente que contiene cromo, sí genera un desecho secundario en la forma lodo que contiene cromo.

“Lo que ha sido más difícil de aceptar para las empresas es que ciertas medidas destinadas a controlar la contaminación pueden por sí mismas crear impactos ambientales secundarios... estos llamados impactos entre medios incluyen la contaminación del agua del subsuelo, contaminación de suelo, vertido de lodos y envenenamiento químico. Comúnmente tienen lugar cuando un problema particular se "resuelve" usando un tratamiento al-final-de-la-tubería en el que el destino eventual de los residuos no se ha pensado adecuadamente” (UNEP 1991).

A.2.4.2 Disposición Final

a) Confinamientos y Rellenos

Hay un vigoroso debate referente a la amenaza ambiental de lodos para rellenos que contienen cromo, con la mayor parte de este debate concentrado en la potencial conversión del cromo (III) al cromo (VI). Como se menciona arriba, la tierra para relleno que recibe otros desechos industriales, particularmente los ácidos, no puede ser apropiada para recibir desechos de curtidurías. Además, la descomposición de los desechos domésticos puede acarrear la formación de una condición ácida, que otra vez no es apropiada. La conversión puede suceder, y los lodos con cromo se pueden disolver para liberar cromo soluble, el cual puede escapar de este sitio vía infiltración de lixiviados hacia el agua del subsuelo. Además, los desechos industriales ácidos pueden reaccionar con desechos de curtidurías ricos en sulfito, para liberar el gas sulfuro de hidrógeno.



b) Incineración

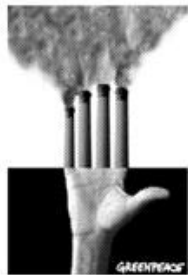
En respuesta a las estrictas restricciones para el relleno de tierra, se están considerando cada vez más la incineración y la pirolisis. Sin embargo, la incineración no destruirá o descompondrá el cromo presente en el lodo. En vez de esto, será redistribuido entre productos de desecho más lejanos, i.e. ceniza volátil y de fondo, emisiones al aire, y artefactos de control de contaminación. La incineración de lodos que contienen metales lleva a problemas con las emisiones de aire y con los metales solubles, e.g. cromo (VI), en la ceniza (UNEP 1991).

c) Aplicación en el suelo

El lodo de curtiembres, si está libre de cromo y sulfitos, puede tener cierto valor como acondicionador de suelos (Hughes 1988, UNEP 1991). También tiene algún efecto menor como fertilizante debido a sus componentes nitrogenados. Sin embargo, si se utilizan agentes de curtido con cromo, el cromo estará presente en los lodos y residuos sólidos, los cuales serán entonces clasificados como desechos peligrosos (ver arriba). Varios estudios europeos han mostrado que las aplicaciones moderadas no son dañinas inmediatamente a los suelos o cultivos. Sin embargo, estas mismas autoridades ambientales están menos y menos seguras sobre los efectos a largo plazo en la calidad del suelo y plantas (UNEP 1991). Otros destacan que hasta el establecimiento de un cultivo inicial es pobre (Hughes, 1988). Hay valores máximos sugeridos para el cromo trivalente en sólidos y lodos (varía desde 150-250 en suelos, hasta 1000-1500 en lodos basados en una concentración ambiental de 50 mg/kg, UNEP 1991), pero como se describe arriba, el supuesto de que todo cromo liberado de las curtidurías permanecerá en el estado (III) es tanto ingenuo como mal informado.

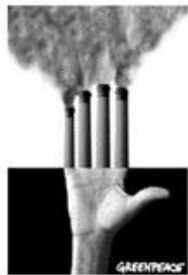
A.2.5 Conclusión

Este análisis ha intentado resumir el proceso de curtido, a la luz de los químicos utilizados, los varios procedimientos empleados, y los tipos de desechos generados. Ha mostrado que la contaminación proveniente de curtiembres es variada y considerable, involucra el uso sustancial de químicos y la abundante generación de efluentes y desechos sólidos. Los impactos perjudiciales a la salud y el ambiente, pueden por consiguiente sólo ser removidos si se usan prácticas más limpias, se involucra el uso de químicos no tóxicos y/o biodegradables, junto con tecnología de tratamiento eficiente y efectiva, y el aseguramiento y práctica de la seguridad del trabajador. Con la combinación correcta de tecnología y organización, con la suficiente orientación de las autoridades, y con un buen soporte de la industria, será factible una base ambientalmente acertada para las operaciones de curtido. Sin embargo, una reducción del aporte de cualquiera de estos sectores requerirá contribuciones desproporcionadas de los otros, amenazando el logro de estos objetivos ambientales (UNEP 1991).



Referencias

- Alloway, B. J. [Ed] (1990). Heavy metals in soils. Chapter 7: 125-146. Chromium y nickel. Blackie y Son Ltd, Glasgow y London, y John Wiley y Sons, Inc., New York. ISBN 0-470-21598-4.
- Bornatowicz N., Antes A., Winker N., Hofer H. (1994). 2-generation reproduction toxicity study with 1,4-dichlorobenzene in rats. *Wiener Klinische Wochenschrift* 106 (11): 345- 353.
- Budavari, S., O'Neil, M. J., Smith, A., y Heckelman, P.E. [Eds] (1989). *The Merck Index. An encyclopaedia of chemicals, drugs, y biologicals.* Eleventh Edition. Merck y Co., Inc., Rahway, New Jersey, U.S.A. ISBN 911910-28-X.
- Commission of the European Communities (1986). *Organo-chlorine Solvents. Health risks to workers.* Publication No. EUR 10531 EN. ECSC-EEC-EAEC, Brussels-Luxembourg 1986. ISBN 0-85186-078-8.
- EPA (1981). U.S. Environmental Protection Agency. Federal Register January 6, 1981, (45)4617-4618 as amended in 46 FR 27476-27477, May 20, 1981.
- Harrison, R. M. [Ed] (1996). *Pollution causes, effects y control.* Third Edition, Chapter 6: 123-143. The treatment of toxic wastes. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. ISBN 0-85404-534-1.
- Hartley, D. y Kidd, H. [Eds] (1987). *The Agrochemicals Hybook Second Edition.* The Royal Society of Chemistry, Nottingham, UK. ISBN 0-85186-416-3.
- Hughes, J.C. (1988). The disposal of leather tannery wastes by ly treatment-a review. *Soil use y Management* 4 (3): 107-111.
- Kabdasli, I., Tunay, O., y Orhon, D. (1993). The treatability of chromium tannery wastes. *Wat. Sci. Tech.* 2 (2): 97-105.
- Katz, S. A. (1991). The analytical biochemistry of chromium. *Environmental Health Perspectives* 92: 13-16.
- Kidd, H., Hartley, D., y Kennedy, J. M. [Eds] (1986). *European Directory of Agrochemical Products. Volume 3: Insecticides y Acaricides.* Second Edition. The Royal Society of Chemistry, UK. ISBN 0-85186-633-6.
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L. y Mabuni, C. (1999). A critical assessment of chromium in the environment. *Critical reviews in Environmental Science y Technology* 29 (1): 1-46.
- Kroschwitz, I. y Howe-Grant, M. [Eds] (1995). *Kirk-Othmer encyclopaedia of chemical technology.* Fourth Edition, Volume 14: 208-226. John Wiley y Sons Inc., New York, Chichester, Bristbane, Toronto, Singapore.
- MINDEC (1990). Final declaration of the Third Ministerial Conference on the Protection of the North Sea. Ministry of Transport y Public Works, The Hague.
- MINDEC (1995) Ministerial Declaration of the Fourth International Conference on the Protection of the North Sea. 8-9 June 1995, Esbjerg, Denmark.
- Outridge, P. M. y Scheuhammer, A. M. (1993). Bioaccumulation y toxicology of chromium: implications for wildlife. *Reviews of Environmental Contamination y Toxicology* 130: 31-77.
- Richard, F. C. y Bourg, A. C. M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Wat. Res.* 25 (7): 807-816.
- Sadiq, M. (1992). Toxic metal chemistry in marine environments. Chapter 6: 154-197. *Chromium in Marine Environments.* Marcel Dekker, Inc., New York. ISBN 0-8247-8647-5.
- Southart, A. J. H. X., Spanings, F. A. T., Lock, R. A. C., Wendelaar Bonga, S. E. (1995). Effects of water pH on chromium toxicity to early life stages of the common carp (*Cyprinus carpio*). *Aquatic Toxicology* 32: 31-42.
- Tunay, O., Orhon, D., y Kabdasli, I. (1994). Pretreatment requirements for leather tanning industry wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* 29 (9): 121-128.



- U.S. Department of Health y Human Services (1998). 8 th Report on Carcinogens 1998 Summary. Public Health Service National Toxicology Program.
- Umemura, T., Tokumo, K. y Williams, G.M. (1992). Cell-proliferation induced in the kidneys y livers of rats y mice by short-term exposure to the carcinogen p-dichlorobenzene. Archives of Toxicology 66 (7): 503-507.
- UNEP (1991). Tanneries y the Environment. A Technical Guide to Reducing the Environmental Impact of Tannery Operations. Technical Report Series No. 4. United Nations Environment Programme Industry y Environment Office.
- UNEP (1995). Guidelines for Treatment of Effluents Prior to Discharge into the Mediterranean Sea. Mediterranean Action Plan UNEP (OCA)/MED WG.89/Inf.7. United Nations Environment Programme, Athens 1995.
- USPHS (1997). Toxicological Profile for 1,4-Dichlorobenzene on CD-ROM. Agency for Toxic Substances y Disease Registry, U.S. Public Health Service.
- USPHS (1997). Toxicological Profile for Chromium on CD-ROM. Agency for Toxic Substances y Disease Registry, U.S. Public Health Service.
- Yamamoto, K. y Win, K.M. (1991). Tannery wastewater treatment using sequencing batch membrane reactor. Wat. Sci. Tech. 23: 1639-1648.