



FUNDACIÓN IBÉRICA PARA LA SEGURIDAD ALIMENTARIA
Ronda de Poniente, 9 – Tel. 91 807 54 10 Fax: 91 803 38 87 – 28760 TRES CANTOS (Madrid)

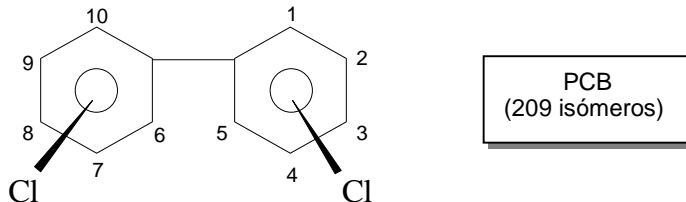
PCBs Y DIOXINAS Almudena Antón y Jesús Lizaso

PCB

- **Origen y toxicidad**

El término PCB (policlorobifenilos) abarca toda una familia de compuestos fabricados por el hombre, de distinta toxicidad cada uno de ellos, y que se encuentran en considerables niveles tanto en aire como en agua y suelos. Son muchas las características que hacen de los PCB unos compuestos ideales para su uso en la industria, pero estas características son las mismas que hacen que sean sustancias de elevada toxicidad, especialmente debido a su persistencia.

Son compuestos química y térmicamente estables a temperaturas inferiores a 850°C, y con excelentes propiedades dieléctricas. Debido a ello, han sido ampliamente utilizados como aceites en transformadores, aceites hidráulicos, lubricantes, pinturas y ceras entre otros.



A pesar de que los PCB dejaron de fabricarse en USA en 1977 y la mayoría de los gobiernos de Europa Occidental prohibieron su uso en 1979, su decreciente pero continuada presencia en ciertas aplicaciones industriales han dejado como resultado los límites de exposición a los que se ve sometida la población en general.

Los PCB se evaporan lentamente y no son miscibles con el agua. Sin embargo, son fácilmente transportados por el viento y arrastrados por las aguas donde permanecen prácticamente inalterables, por lo que se pueden encontrar extendidos por todo el planeta. Por el contrario, son compuestos solubles en grasas, y por ello se incorporan a la cadena alimenticia a través de los tejidos adiposos de los animales, donde se acumulan, pudiendo provocar efectos adversos sobre la naturaleza, por lo que han sido clasificados como ECOTÓXICOS⁽¹⁾.

Entre los PCB se presta especial atención en cuanto a toxicidad, a un pequeño grupo de compuestos denominados "PCB similares a dioxinas", que presentan una toxicidad similar a la de las dioxinas. Estos PCB son los que no tienen cloro en las posiciones *orto* (= PCB coplanares), o los que solo tienen un átomo de cloro en una de las cuatro posiciones *orto* (= PCB mono-ortoclorados).

Los PCB pueden ser incorporados a nuestro organismo por diferentes vías: inhalación, ingestión o por contacto directo, a través de la piel. La existencia de cantidades a nivel de traza presentes en el organismo de la casi totalidad de las personas se debe a la incorporación de estos compuestos a través de la cadena alimenticia, y su destino es el almacenamiento en los tejidos grasos.

Los efectos tóxicos que pueden tener los PCB, son difíciles de predecir debido a la compleja naturaleza de los mismos y a las impurezas que generalmente llevan asociados. Están clasificados como probables carcinógenos humanos, y producen una amplia gama de efectos adversos en los animales, entre ellos: toxicidad reproductiva, inmunotoxicidad y carcinogenicidad.

Es importante destacar que los PCB no similares a dioxinas (“clásicos o no coplanares”), tienen un perfil toxicológico distinto a las dioxinas y a los PCB similares a dioxinas, y circulan fácilmente a través de los músculos y la sangre, afectando directamente al sistema nervioso y al desarrollo cerebral (especialmente en el caso de los fetos y niños pequeños). Estas sustancias se encuentran entre 1000 a 10000 veces más concentradas que las dioxinas en la biota acuática, como peces y crustáceos.

- **Análisis de los PCBs**

La metodología tradicional de análisis de estos compuestos ha sido la cromatografía de gases con detector de captura electrónica. La inespecificidad de este tipo de detector hace recomendable la utilización de un espectrómetro de masas como sistema de confirmación. Esto es viable cuando los compuestos puedan encontrarse a nivel de traza, pero si el análisis se quiere realizar sobre los residuos que puedan aparecer en un alimento donde los niveles son de ultratrazas (ng/kg)⁽²⁾, la utilización de un cromatógrafo de gases conectado con un espectrómetro de masas de alta resolución o a un detector Masas-Masas se hace imprescindible.

DIOXINAS Y FURANOS

- **Origen y toxicidad**

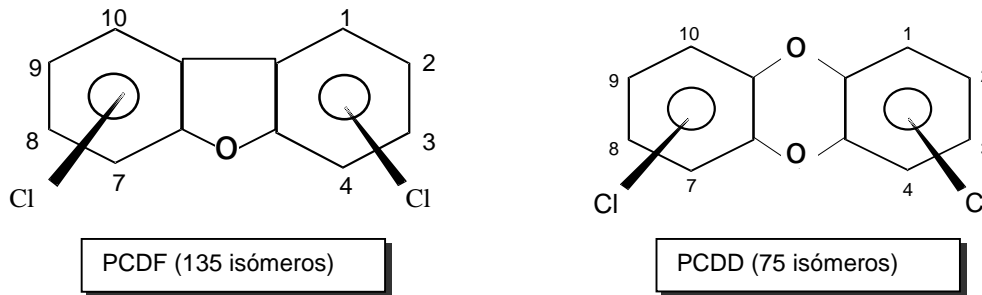
En la naturaleza, han existido siempre ciertos niveles de estos compuestos procedentes de procesos naturales como los incendios forestales, erupciones volcánicas y reacciones enzimáticas o fotolíticas. Estos niveles de fondo se han visto enormemente incrementados en los últimos tiempos debido a la creciente industrialización.

El origen antropogénico de las dioxinas y furanos se debe principalmente a procesos de combustión, por reacción de sus precursores (hidrocarburos aromáticos y compuestos clorados en presencia de oxígeno), procesos químicos e industriales (blanqueo del papel o fabricación de PVC), o bien proceden de productos de desecho como lodos de depuradora o lixiviados de vertederos. A diferencia de los PCBs, no se conoce aplicación alguna de dioxinas ni de furanos, apareciendo siempre como subproductos o impurezas en distintos procesos.

TIPO DE AREA	CONCENTRACION EN SUELO (pgTEQ/g)	CONCENTRACION EN AIRE (fgTEQ/m3)
Area Rural	<10	<70
Area Urbana	10-30	10-350
Área Industrial	30-300	360-420
Areas cercanas a fuentes de contaminación	100-80.000	350-1600

Los policlorodibenzodioxinas (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF) forman dos grupos de compuestos químicos que son, al igual que los PCBs, altamente persistentes en el medioambiente. Su estructura básica la constituyen dos anillos aromáticos unidos por uno o dos átomos de oxígeno, (furanos y dioxinas respectivamente), con distintos grados de sustitución por átomos de cloro. El grado de cloración de los anillos y de la posición de estos átomos de cloro es lo que confiere la toxicidad a cada molécula. Así, de los 210

isómeros que constituyen la familia de dioxinas y furanos, solo 17 presentan una configuración con carácter tóxico.



De dichos compuestos el más tóxico es el 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-para-dioxin o 2,3,7,8-TCDD, considerada por la International Agency for Research on Cancer como sustancia carcinogénica Clase 1, es decir, de toxicidad demostrada para el hombre. Está identificada como el compuesto más tóxico de los generados por el hombre, siendo la dosis letal (DL_{50}) en ratas de tan solo $0.25 \text{ mg/kg}^{(3)}$. Varios estudios han determinado la capacidad de estos compuestos para producir además de cáncer mutaciones y malformaciones en fetos de distintas especies animales. A pesar de ser conocida como cancerígeno humano, no se considera que el cáncer sea el efecto crítico que haya que tener en cuenta para la fijación de la ingesta tolerable. Los efectos críticos son: cambios en el comportamiento neurológico, endometriosis e inmunosupresión.

El accidente que tuvo lugar en Seveso (Italia) en 1976 en una fábrica de pesticidas dejó constancia de los efectos sobre la salud producidos por las dioxinas: cloracné, alteraciones en el comportamiento y aprendizaje y disfunciones en el sistema inmunitario y hormonal. Hoy en día, casi un cuarto de siglo después, se siguen investigando y descubriendo nuevas afecciones sobre la población que estuvo expuesta.

Debido a la diferente toxicidad de los distintos isómeros se ha definido el concepto de Factor de Equivalencia Tóxica (TEQ), que consiste en asignar para cada isómero una toxicidad relativa en términos de la cantidad equivalente de la dioxina 2,3,7,8-TCDD. La utilidad del término TEQ es que se puede expresar el resultado de un análisis de dioxinas con un valor numérico que representa la toxicidad de una mezcla compleja de dioxinas y furanos.

El Comité Científico de la Alimentación Humana (CCAH), tras un estudio llevado a cabo sobre los riesgos para la salud pública que se derivan de la ingesta de dioxinas y PCBs en los alimentos, aprobó el 30 de mayo de 2001 un dictamen en el que se fija una ingesta semanal tolerable (IST) para las dioxinas y los PCB similares a dioxinas equivalente a 14 pg de equivalente tóxico (EQT-OMS) por kg de peso corporal. Esta cifra está en consonancia con la ingesta mensual tolerable de 70 pg por kg de peso corporal establecida recientemente por el Comité de expertos conjunto FAO/OMS sobre aditivos alimentarios.

El CCAH concluyó que la ingesta humana media de dioxinas y PCBs similares a dioxinas en los países europeos se estimaba en 1.2 a 3.0 pg/kg de peso corporal/día, lo que significa que una parte considerable de la población europea sobrepasa lo que se considera tolerable desde el punto de vista toxicológico.

Las personas se ven expuestas, principalmente a través de los alimentos ($>90\%$), siendo los alimentos de origen animal los que contribuyen mayoritariamente. Las dioxinas presentes en los alimentos de origen animal se derivan de la alimentación recibida por los animales, producida a su vez como resultado de la contaminación

ambiental. Una vez en el organismo, las dioxinas son acumuladas preferentemente en el hígado y el tejido adiposo, siendo la metabolización y la excreción muy lenta, lo cual permite su **bioacumulación**.

• Análisis de las dioxinas

Hasta ahora, la técnica de referencia utilizada para la determinación de dioxinas y furanos tanto en el campo medioambiental como en el análisis de alimentos ha sido la cromatografía de Gases/Espectrometría de masas de alta resolución (GC/HRMS) debido a su gran sensibilidad y selectividad. Para llevar a cabo las determinaciones es necesario controlar los procesos de extracción y recuperación, así como facilitar la identificación de los diferentes isómeros, el empleo de patrones internos de los compuestos a utilizar con marcaje isotópico.

Debido a la complejidad de la técnica GC/HRMS y a su elevado coste tanto por la elevada inversión en instrumentación como en personal especializado, solo se puede llevar a cabo en Centros de Investigación de cierta envergadura. Por ello, existe ya desde hace tiempo una fuerte demanda de métodos y tecnologías alternativas más económicas y que permitan la determinación de dioxinas en laboratorios de control de calidad de forma rutinaria.

Entre estas alternativas se encuentra la cromatografía de gases/espectrometría de masas-masas (GC/MS/MS). La técnica MS/MS genera un proceso de elevada selectividad, permitiendo la obtención de espectros MS/MS característicos de la molécula de interés, y la práctica eliminación de interferencias presentes en la muestra.

Otra alternativa la plantean los métodos que aplican de técnicas de tipo biológico para la determinación tanto de PCDD/F como de PCB, en general de menor coste y mayor rapidez que las técnicas químicas. Los ensayos bioanalíticos se pueden agrupar en inmunoensayos y bioensayos. La mayoría de los inmunoensayos desarrollados para PCDD/F y PCB están pensados con finalidades semicuantitativas, para realizar *screening* de gran cantidad de muestras. La principal ventaja de estas técnicas es que se ven acompañados de métodos de extracción rápida y purificaciones sencillas. Los bioensayos se basan en el mecanismo de toxicidad de dioxinas, furanos y compuestos similares (PCB coplanares entre ellos). De los diferentes bioensayos, destaca el denominado CALUX (chemical-activated luciferease expresión). El bioensayo puede constituir una ayuda importante en los casos en que se dispone de una gran cantidad de muestras para analizar, pero no es substitutivo de los actuales métodos basados en GC/HRMS.

NORMATIVA SOBRE DIOXINAS Y PCB

La detección en 1998 en algunos Estados miembros de la Unión Europea de gránulos de pulpa de cítricos con elevado contenido en dioxinas, procedentes de Brasil y destinados a la fabricación de alimentos para animales, obligó a la Comisión Europea a adoptar disposiciones jurídicas encaminadas a evitar el riesgo que la ingestión de estos contaminantes por los animales pudiera inducir a la salud humana a través del consumo de alimentos de origen animal. Con motivo de ello se estableció en la **Directiva 98/60/CE** el límite máximo permitido en pulpa de cítricos en 500 pg TEQ/kg. Este valor límite se contempla en el ordenamiento jurídico español en el **Real Decreto 747/2001**, de 29 de junio por el que se establecen las sustancias y productos indeseables en la alimentación animal.

Más tarde, el episodio sucedido en Bélgica en 1999 como consecuencia de la contaminación por dioxinas de unas grasas también destinadas a la alimentación animal, puso en alerta a toda Europa, con las consecuentes reglamentaciones (**Decisión 1999/449/CE**) acerca de los niveles máximos provisionales de PCBs que se indican a continuación como indicadores fiables de la contaminación por dioxinas. Dichos límites, según estudios realizados, garantizarían las dioxinas presentes en un alimento en niveles residuales no peligrosos:

- ◇ Carne fresca de vacuno y productos derivados: Max. 200 ng PCB/g de materia grasa
 - ◇ Carne fresca de porcino y productos derivados: Max. 200 ng PCB/g de materia grasa
 - ◇ Leche cruda, leche tratada térmicamente y productos a base de leche: Max. 100 ng PCB/g de materia grasa.
 - ◇ Huevos, ovoproductos, carne fresca de ave de corral y productos derivados: Máx 200 ng/g de materia grasa.
- También en 1999, se detectó una fuente de contaminación en arcillas caoliníticas que se empleaban como antiaglomerante en alimentación animal. Como consecuencia, se publica el **Reglamento (CE) nº 2439/1999 de la Comisión** de 17 de noviembre de 1999, sobre las condiciones de autorización de los aditivos pertenecientes al grupo de los “aglutinantes, antiaglomerantes y coagulantes” en la alimentación animal, modificado por el **Reglamento (CE) nº 739/2000** de 7 de abril del 2000.

Estos incidentes, llevan a establecer legislación que limite y controle la presencia de dioxinas y PCB en piensos y alimentos:

- **Reglamento (CE) nº2375/2001 del Consejo**, de 29 de noviembre de 2001, que modifica el **Reglamento (CE) nº 466/2001** de la Comisión, de 8 de marzo de 2001, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. Este Reglamento será aplicable a partir del 1 de julio de 2002, y establece los siguientes contenidos máximos de dioxinas (expresados en equivalentes tóxicos de la OMS, utilizando los factores de equivalencia de toxicidad de la misma organización):

PRODUCTOS	Contenidos máximos (PCDD+PCDF)
Carne y productos a base de carne procedentes de	
Rumiantes (bovinos y ovinos)	3 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Aves de corral y caza	2 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Cerdos	1 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Hígado y productos derivados	6 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Carne de pescado y productos de la pesca	4 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Leche y productos lácteos, incluida grasa láctea	3 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Huevos de gallina y ovoproductos	3 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Aceites y grasas:	
Grasas animales	
De rumiantes	3 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
De aves de corral y caza de cría	2 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
De cerdos	1 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Grasas animales mezcladas	2 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Aceites vegetales	0.75 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa
Aceite de pescado destinado a consumo humano	2 pg EQT PCDD/F-OMS/g grasa

- **Directiva 2001/102/CE del Consejo** de 27 de noviembre de 2001, por la que se modifica la **Directiva 1999/29/CEE del Consejo**, relativa a las sustancias y productos indeseables en la alimentación animal. Las disposiciones adoptadas en dicha normativa serán aplicables a partir de julio de 2002. En esta directiva se establecen los siguientes límites de Dioxina (suma de policlorodibenzo-para-dioxinas[PCDD] y policlorodibenzofuranos[PCDF] expresada en equivalentes tóxicos de la OMS (EQT-OMS), utilizando los factores de equivalencia de la misma organización:

Alimentos para animales	Contenido máximo relativo a un alimento para animales con contenido de humedad del 12%
Todas las materias primas para la alimentación animal de origen vegetal, incluidos aceites vegetales y los subproductos	0.75 ng EQT PCDD/F OMS/kg
Minerales	1.0 ng EQT PCDD/F OMS/kg
Grasa animal, incluida la grasa de leche y la grasa de huevo	2.0 ng EQT PCDD/F OMS/kg
Otros productos de animales terrestres, incluidos leche, productos lácteos, huevos y ovoproductos	0.75 ng EQT PCDD/F OMS/kg
Aceite de pescado	6 ng EQT PCDD/F OMS/kg
Pescados, otros animales marinos, sus productos y subproductos, excepto el aceite de pescado	1.25 ng EQT PCDD/F OMS/kg
Piensos compuestos excepto los piensos para animales de peletería y los piensos para peces	0.75 ng EQT PCDD/F OMS/kg
Piensos para peces Alimentos para animales de compañía	2.25 ng EQT PCDD/F OMS/kg

Las medidas basadas solamente en el establecimiento de niveles máximos no serían suficientemente efectivas para disminuir el nivel de contaminación, salvo que se aplicaran límites tan estrictos, que se declarara no apta para consumo la mayoría de alimentos y piensos. Por ello, como estrategia para reducir la presencia de PCB y dioxinas en alimentos y piensos, se adoptará en un futuro una Recomendación de la Comisión sobre niveles de actuación y niveles objetivo en piensos y alimentos.

Esta estrategia se basa en un planteamiento integrado para reducir la incidencia de estos contaminantes a lo largo de toda la cadena alimentaria. Además de las medidas de limitación de las emisiones de dioxinas al medioambiente, está previsto que se apliquen otras medidas para rebajar la cantidad de dioxinas y PCB en alimentos y piensos como son: el establecimiento de **niveles de actuación**, que servirán como instrumento de alerta rápida (en caso de un aumento anormal por encima de este nivel, tiene que determinarse cuáles son las fuentes y vías de contaminación, y tomar medidas para eliminarla), y el establecimiento de **niveles objetivo**, que son los que deben conseguirse en alimentos y piensos de manera que se pueda considerar que la gran mayoría de la población europea está dentro de la ingesta semanal tolerable de dioxinas y PCB similares a dioxinas.

1) Según RD 833/88, Sustancias que presentan riesgos inmediatos o diferidos para el medio ambiente.

2) 1g= 1000 mg (miligramo) 1ng = 1000 pg (picogramo)
 1 mg = 1000 µg (microgramo) 1 pg = 1000 fg (femtogramo)
 1 µg = 1000 ng (nanogramo)

(3) DL₅₀. La dosis de tóxico que resulta letal para el 50% de la población expuesta.