

DIOXINAS, FURANOS Y PCBS

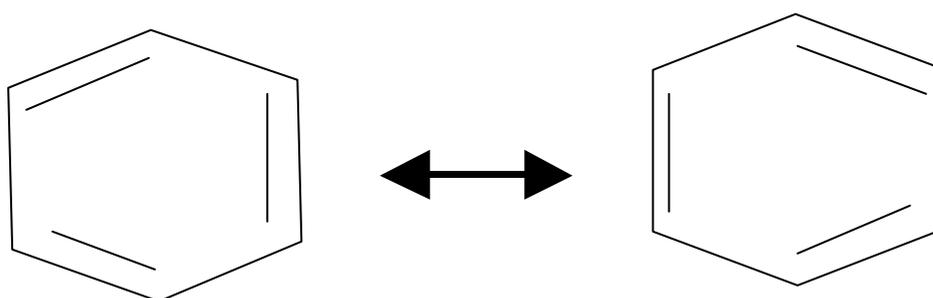
José Luis González González
Dtor. Técnico

DIOXINAS, FURANOS Y PCBs

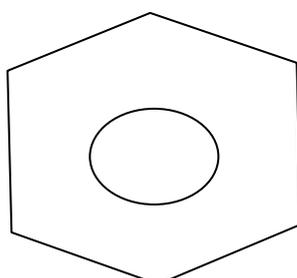
Sin lugar a dudas las dioxinas, furanos y PCBs constituyen las familias de compuestos microcontaminantes del medio ambiente más significativas en la actualidad. A diferencia de otros contaminantes ambientales como pueden ser los pesticidas, los primeros carecen en la actualidad de función alguna para la humanidad y tienen su origen como subproducto de las diferentes actividades desarrolladas por el hombre.

Si pensamos en poner un punto de arranque a la historia de estos compuestos, habría que remontarse hasta mediados del siglo XIX, momento en el cual los químicos orgánicos empezaban a descifrar las relaciones existentes entre las propiedades de los diferentes compuestos y su estructura química. Así August Friederich Kekule, en 1865, observó que el benceno y sus derivados, denominados compuestos aromáticos poseían una estabilidad molecular muy superior a lo esperado en un compuesto organico con dobles enlaces C=C.

La explicación a este fenómeno vino de la mano de la llamada *teoría de resonancia*, consistente en que en moléculas simétricas, como es el caso del anillo bencénico, cada átomo de carbono puede formar el doble enlace con cualquiera de los dos átomos de carbono adyacentes dando lugar dos posibles estructuras resonantes que en la practica se mantienen continuo equilibrio.



Estas estructuras resonantes pueden ser representadas mediante una forma común:



El descubrimiento de la resonancia en este tipo de moléculas permitió explicar el motivo por el cual los compuestos así formados presentaban una estabilidad superior a lo que cabría esperar del cálculo de su energía de formación.

ESTRUCTURA DE DIOXINAS, FURANOS Y PCBs

Todos estos compuestos entran dentro de los denominados compuestos aromáticos clorados, que a partir de 1949 y como consecuencia de una serie de accidentes, empezaron a despertar un gran interés en la sociedad debido a su elevado potencial tóxico. La estructura básica de estos compuestos aparece en la siguiente figura 1.

En el caso de los PCDD (policlorodibenzodioxinas) y PCDF (policlorodibenzofuranos), se trata de compuestos tricíclicos, con dos átomos de oxígeno en el caso de los PCDD y un solo átomo de oxígeno en el caso de los PCDF. Por el contrario los PCBs son compuestos bicíclicos sin ningún átomo de oxígeno. En la estructura de cualquiera de ellos, las posiciones de átomos de carbono que está unida a un átomo de hidrógeno, éste puede ser sustituido por un átomo de cloro de tal manera que la suma de átomos de hidrogeno mas átomos de cloro es igual a ocho en el caso de PCDD y PCDF, e igual a diez para el caso de los PCBs.

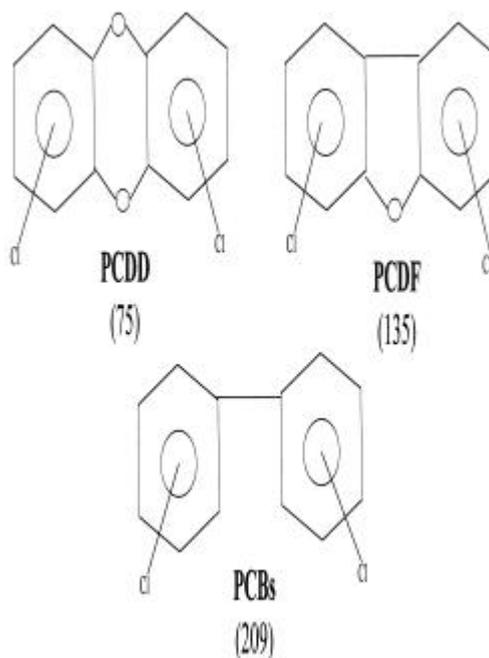


Figura 1. Estructuras de PCDD, PCDF y PCBs

En las abreviaturas C significa cloro y en lugar que ocupa la P debe figurar la inicial indicativa del número de átomos de cloro que integran cada molécula: mono (M), di (D), tri (Tr), tetra (T); así por ejemplo encontramos la 2,3,7,8 TCDD.

El grupo de compuestos de cada tipo que presenta en su molécula el mismo número de átomos de cloro se les denomina congéneres y en función de todas las posibles combinaciones entre átomos de cloro e hidrógeno se pueden encontrar un total de 75 isómeros de PCDD, 135 isómeros de PCDF y isómeros de 209 PCBs.

Las características físico-químicas más relevantes de estos compuestos las podemos resumir en que son poco solubles en agua ($\leq 0,12\text{ppb}$), decreciendo la solubilidad cuanto mayor es el número de átomos de cloro, por el contrario son algo más solubles en disolventes y grasa. Tienen una presión de vapor de $6,2 \times 10^{-7}$ Pa, característica esta que les hace poco volátiles. Son estables a temperaturas inferiores a 850°C y se descomponen con relativa facilidad por acción de la luz en presencia de hidrógeno. Por el contrario cuando se incorporan al suelo o a las corrientes hídricas son prácticamente inalterables persistentes y bioacumulables, de donde reciben la denominación de contaminantes orgánicos persistentes (COPs).

TOXICIDAD

Un gran número de estos compuestos posee carácter tóxico para humanos y animales. En la mayoría de los casos de intoxicación detectados, ha sido la dioxina 2,3,7,8 TCDD, llamada T4CDD o dioxina de Seveso, a la que se ha atribuido el origen de la intoxicación. De hecho la 2,3,7,8 TCDD, está identificada como el más potente compuesto tóxico de los generados por el hombre. Basta observar los resultados sobre ratas de la dosis letal 50 de la siguiente tabla:

	DL₅₀ en ratas
Acido clorhídrico	3124 mg/kg
Cloro	293 mg/kg
Metilisocianato	5 mg/kg
Ozono	4,8 mg/kg
TCDD	0,25 mg/kg

La toxicidad de una mezcla de estos compuestos se expresa como sumatorio de la concentración de los distintos isómeros encontrados, multiplicados por el factor de toxicidad relativa en función de la toxicidad máxima de la 2,3,7,8 TCDD, a la que se le otorga el valor 1. La toxicidad de la mezcla así encontrada se denomina como toxicidad equivalente de la mezcla (TEQ).

En estudios sobre animales estos compuestos se ha decantado como potentes cancerígenos aunque en el ser humano únicamente ha podido ser comprobada su acción sobre procesos cancerígenos ya iniciados. Además en las intoxicaciones conocidas hasta la fecha se han detectado irritaciones oculares y dérmicas, además de alteraciones del aparato reproductivo, que van desde alteraciones menstruales a malformaciones en el feto e incluso mortandad prenatal.

GENERACION. MECANISMOS DE FORMACION

Hasta 1979 en el que la mayor parte de los gobiernos occidentales prohibieron el uso de los PCBs, éstos habían sido utilizados por la industria para la fabricación de aceite para transformadores, aceites hidráulicos y lubricantes para uso industrial, pinturas, pegamentos, ceras etc. La gran estabilidad de estos compuestos permitía la obtención de productos para la industria con una gran resistencia a condiciones extremas a las que pudieran ser sometidos. No obstante, a pesar de su prohibición la fabricación de estos productos continuó hasta 1986 en países como Checoslovaquia.

En la actualidad, si exceptuamos los casos de accidentes las dioxinas, furanos y PCBs constituyen un problema de microcontaminación ambiental provocada por la actividad del hombre, aunque también pueden encontrarse causas, en ocasiones naturales, que dan origen a la formación de estos productos, tal es el caso de los incendios forestales. Un informe de OMS de 1986 habla de que la mayor parte de la ingesta diaria de dioxinas procede de los vertidos de residuos clorados, gases de escape de automóviles y ciertas industrias del metal y papel.

Podríamos decir que el tratamiento de los residuos urbanos constituye uno de los principales problemas por resolver de la sociedad actual, como se refleja en el estudio de la siguiente tabla, donde aparecen las emisiones anuales de dioxinas a la atmósfera a lo largo de un año en Alemania:

FUENTE	g/año
Residuos urbanos	432
Fábricas de metales	380
Residuos peligrosos	72
Acerías	19
Gasolina con plomo	7.2
Residuos hospitalarios	5.4
Gasolina Diesel	4.6
Fuel oli	2.7
Incineración de gases de vertederos	2.4
Madera	2.0
Residuos domesticos:ladrillos	1.8
Gas natural	1.5
Residuos domesticos:aceite usado	1.2
Fangos de depuradora	.1
Residuos domesticos: carbón	1.1
Gasolina sin plomo	0.8
Carbon de qoque	0.5
Carbón de hulla	0.1
	<u>941</u>

Los principales mecanismos de formación propuestos para la síntesis de estos compuestos los podemos resumir en:

- a) Las dioxinas están presentes en los residuos urbanos que entran en los incineradores.

Se ha comprobado que por incineración de los residuos a temperaturas a 850° C por más de 0.1sg y en exceso de oxígeno se provoca la descomposición de estos compuestos. No obstante, de momento no se dispone de ninguna sistema para evitar la reformación de estos productos a partir de los subproductos de descomposición, una vez que el gas sale de la cámara de incineración y se enfría.

Aunque el número global de dioxinas que salen es muy inferior al que entran, también se ha comprobado que su toxicidad es muy superior.

- b) Es también habitual la formación de estos productos a partir de precursores similares tales como los fenoles clorados o la transformación de PCBs en dioxinas.

La formación de dioxinas a partir de fenoles clorados es bien conocida ya que este es justo el caso que dió lugar a la intoxicación de Seveso por formación de la TCDD a partir de un escape de compuestos fenólicos clorados.

- c) Por síntesis de estos compuestos en las distintas fases de los incineradores mediante precursores originados a partir de especies orgánicas presentes en los residuos y especies donadoras de cloro.

Se postula que el calentamiento del aire en presencia de cualquier compuesto orgánico o inorgánico que tenga en su molécula átomos de cloro, hidrogeno y carbono puede conducir a la formación de dioxinas, siendo esta la mayor fuente de generación de dioxinas. Así por ejemplo la combustión del PVC da lugar a la formación de ácido clorhídrico y la combustión de madera y papel dan lugar a la formación de compuestos fenólicos. La combinación de ambos da lugar a la formación de dioxina, furanos y PCBs.

CUANTIFICACION

La metodología tradicional de análisis de estos compuestos ha sido la cromatografía de gases con detector de captura electrónica (Fig.2). Adicionalmente es recomendable la utilización de un detector de masas como sistema de confirmación. Esto es viable cuando los compuestos puedan encontrarse a niveles de trazas, pero si el análisis se quiere realizar sobre los residuos que puedan aparecer en un alimento donde los niveles son de ultratrazas (ppt) la utilización de un cromatógrafo de gases conectado con un detector de masas de alta resolución o a un detector Masa-Masa (Fig.3) se hace imprescindible. Además para controlar los procesos de extracción y recuperación así como para facilitar la identificación de los diferentes isómeros se hace imprescindible la utilización de patrones internos de los mismos productos a analizar con marcación isotópica ($^{13}\text{C}_{12}$).

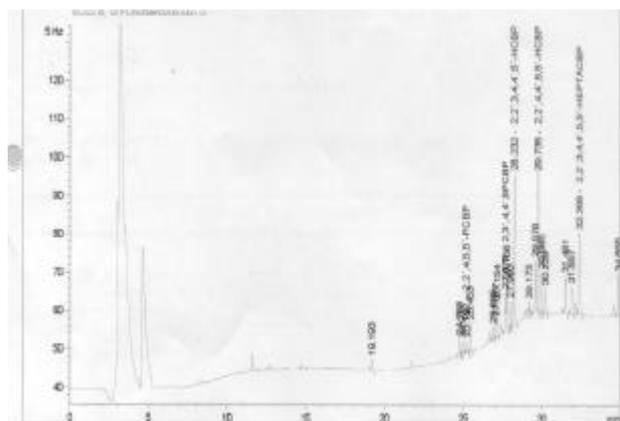


Fig 2 Cromatograma PCBs gases/CE

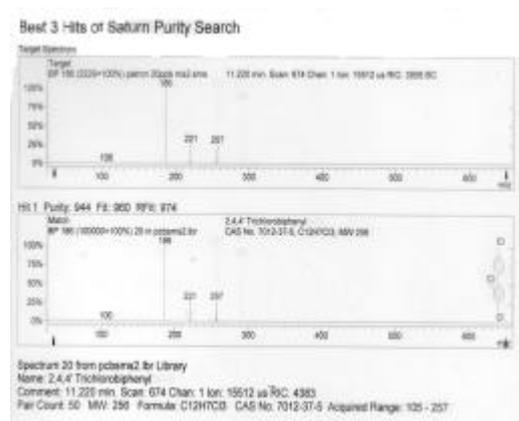


Fig 3 Confirmación M-M

AMBITO REGLAMENTARIO

En 1997 la OMS establece como 1-4 pg/kg de peso corporal/día la ingesta diaria tolerable por el ser humano (IDT), para lo cual se habían tenido en cuenta los estudios médicos que situaban en 10ng/kg de peso corporal/día como la dosis con efectos tóxicos cancerígenos asegurados y en 0.1 ng/kg de peso corporal/día la ingesta que provoca alteraciones del aparato reproductor y otros.

Basándose en el informe de la OMS, USA ha establecido como límite máximo de dioxinas en alimentos el valor de 5 pg/g de grasa (TEQ).

En Europa, aunque algún país comunitario tiene adoptado este mismo criterio a nivel interno no existe normativa vigente para el caso de las dioxinas para toda la UE. No obstante, y con motivo del caso Belga de 1999 se han establecido niveles provisionales de PCBs los cuales, según estudios realizados, garantizarían que las dioxinas presentes en un alimento estarían a niveles residuales no peligrosos:

- Porcino vacuno Max 200 ng/g de grasa (Decisión de la Com. de 3y 4 de agosto de 1999).
- Prod. lácteos Max. 100 ng/g de grasa (Decisión 449/99)
- Los productos lácteos con contenido graso inferior a 2% estarían exentos de control (Decisión 449/99)
- No se establecen límites para dioxinas (Decisión de 3-XII-99)

La decisión de no fijar límites para dioxinas esta sobre todo amparada en la dificultad para disponer de laboratorios suficientes a nivel europeo capaces de abordar el análisis en la actualidad junto con la necesidad de más estudios para el establecimiento de unos niveles adecuados a la realidad.

Estas decisiones tienen carácter transitorio hasta que finalicen los trabajos actuales que han de dar lugar a una nueva normalización sobre el tema.