

3 Dioxines i bifenils policlorats (PCB)

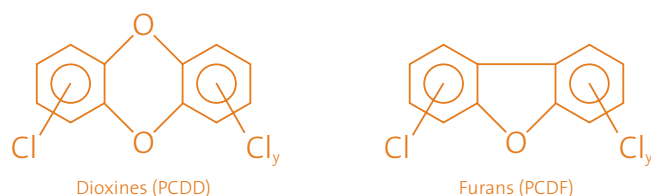
En aquest capítol s'estudien les dioxines i els bifenils policlorats (PCB), tòxics persistents amb efectes negatius per a la salut humana i el medi ambient per als quals la Comunitat Europea ha establert una estratègia conjunta.

3.1 DIOXINES

El terme dioxines engloba un conjunt de compostos orgànics tricíclics clorats, amb diferent nombre i/o posició d'àtoms de clor als anells aromàtics, format per 210 congèneres, 75 de corresponents a les dibenzodioxines policlorades (PCDD), denominades habitualment dioxines, i 135 de corresponents als dibenzofurans policlorats (PCDF), denominats furans. Habitualment s'engloba sota el terme dioxines el conjunt de dioxines i furans.

L'estructura general d'aquests compostos es mostra a la figura 7. El nombre d'àtoms de clor pot oscil·lar entre 1 (dibenzodioxines o furans monoclorats) i 8 (dibenzodioxines o furans octaclorats).

Figura 7. Estructura química de les dioxines i els furans



Les dioxines són contaminants ambientals ubics que l'home no produeix de forma intencionada, sinó que apareixen generalment com a productes secundaris en alguns processos de la química del clor, o com a resultat de la combustió incompleta de la matèria orgànica en presència de clor.

No tenen tendència a degradar-se, per tant tenen una vida llarga i poden arribar a persistir durant dècades. Tal com passa amb molts altres contaminants orgànics persistents, poden ser transportades per l'aire o per l'aigua, i poden arribar a llocs molt allunyats d'on havien estat generades.

Les dioxines són lipòfiles, persistents i bioacumulables, per la qual cosa s'incorporen fàcilment al teixit adipós dels animals. Quan entren a la cadena tròfica van migrant en un flux ascendent cap a les espècies que ocupen els llocs més alts, i mostren una tendència a acumular-se en animals superiors i peixos, que es converteixen així en receptors i reservoris d'aquests contaminants.

Les dioxines i els furans es troben sempre en barreges de diferents congèneres juntament amb els PCB.

Tot i que les dioxines ja eren conegudes des del final del segle XIX, fins al 1957 no es van descriure els seus efectes tòxics, i més concretament els episodis de cloracne descrits en treballadors que manipulaven productes orgànics clorats.

També l'any 1957 es va identificar, en un pinso d'aus als Estats Units d'Amèrica, l'1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo-p-dioxina, que es va relacionar amb una afecció desconeguda fins al moment que havia causat una mortalitat elevada en les aus alimentades amb aquest pinso.

Més recentment, l'any 1999 l'episodi registrat a Bèlgica relacionat amb la contaminació de carn de pollastre i dels ous va ser degut a la utilització, per a la fabricació dels pinsos, d'un greix altament contaminat amb dioxines.

La darrera polèmica sobre la presència d'aquests contaminants en aliments va tenir lloc al principi de 2004 arran de la publicació de les dades d'un estudi sobre la contaminació dels salmons, publicat a la revista *Science*.⁴

L'origen de les dioxines pot ser divers, però fonamentalment es generen de forma no intencionada en els processos de combustió de matèria orgànica en presència de clor, i en els processos industrials basats en la química del clor.⁵

El Conveni d'Estocolm sobre Contaminants Orgànics Persistents de maig de 2001,⁶ estableix que les fonts principals de generació de dioxines són les següents:

- Les incineradores de residus, incloses les coïncineradores de residus municipals, perillosos, mèdics o de fangs de depuradora.
- Els residus perillosos procedents de la combustió de forns de ciment.
- La producció de pasta de paper quan es faci servir per al blanqueig clor elemental o productes químics que produeixin clor elemental.
- Alguns processos de la indústria metal·lúrgica com ara la producció secundària de coure; les plantes de síntesi en la indústria siderúrgica; la producció secundària d'alumini, o la producció secundària de zinc.

Així mateix produeixen dioxines els vehicles de motor, les plantes de desballestament per al tractament de vehicles, la combustió lenta de cables de coure, la combustió de deixalles a cel obert, les fonts de combustió domèstiques, la combustió de combustibles fòssils en centrals termoelèctriques o calderes industrials, els crematoris, les instal·lacions de combustió de fusta o altres combustions de biomassa, la destrucció de restes animals, i en diversos processos químics, en especial en la producció de clorofenol i cloranil, en el tenyit amb cloranil i els acabats tèxtils i del cuir. També se'n produeixen a partir de les deixalles de refineries de petroli.

De la mateixa manera, certs processos naturals com les erupcions volcàniques i els incendis forestals generen dioxines.

3.1.1 Vies d'exposició i toxicitat

L'exposició humana a les dioxines es produeix per via inhalatòria, dèrmica i oral. Nombrosos estudis mostren que més del 95% de l'exposició és per via alimentària. Així, la dieta es considera la principal via d'exposició a aquests compostos.

Les dioxines s'absorbeixen al tracte digestiu i són transportades als diferents teixits i òrgans, on es poden acumular durant mesos i fins i tot anys, especialment al fetge i el teixit adipós.

La principal via d'excreció de dioxines és la femta (més del 50%), però també se n'elimina, en menor quantitat, per l'orina, l'aire exhalat i la llet materna.

4 "Global Assessment of Organic Contaminants in Farmed Salmon" (*Science Magazine*, vol. 303, núm. 5655, p. 226-229, 9 de gener de 2004).

5 Fielder, 1996; Baker *et al.*, 2000; Vikelseoe and Johansen, 2000; Buekens *et al.*, 2001.

6 Instrument de ratificació del Conveni d'Estocolm sobre Contaminants Orgànics Persistents, fet a Estocolm el 22 de maig de 2001 (BOE 151, de 23 de juny de 2004).

La manifestació més característica de la intoxicació aguda per dioxines és el denominat cloracne, una alteració dermatològica persistent semblant a l'acne juvenil que apareix a la cara, l'espatlla, l'aixella, el braç, l'engonal i els genitals. Les exposicions agudes són accidentals, en canvi el que més preocupa des del punt de vista de la salut pública són els efectes derivats de l'exposició crònica a dosis molt baixes d'aquests contaminants.

Gran part dels efectes tòxics de les dioxines estan relacionats amb la seva interacció amb el receptor Ah, present al citosol de les cèl·lules de molts teixits animals, que, en primera instància, provoca alteracions als sistemes nerviós, endocrí, reproductor i immunològic.

Les manifestacions clíniques poden anar des de fatiga, mal de cap i cansament, fins a alteracions hepàtiques i hematològiques, conjuntivitis, irritació ocular, immunosupressió, alteracions del desenvolupament fetal i variacions en la ràtio de naixements nens/nenes.

Les dioxines es troben al medi ambient com a mescles de diferents congèneres, i la seva toxicitat individual pot variar de l'ordre de mil vegades entre els diferents compostos. Per aquest motiu, i per tal d'avaluar els riscos produïts per l'exposició a aquestes substàncies, es definiren, durant la dècada de 1980, els conceptes d'equivalent tòxic (TEQ) i factor d'equivalència tòxica (TEF); així es va establir un criteri que proporciona un sistema relativament senzill d'estimar la toxicitat global de les dioxines.

Els congèneres de toxicitat més alta són els que presenten els àtoms de clor a les posicions 2,3,7 i 8 de la molècula, dels quals n'hi ha set que pertanyen a les PCDD i deu als PCDF; el congènere més tòxic és la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), a la qual s'ha assignat un factor d'equivalència tòxica igual a la unitat, respecte al qual es refereix la toxicitat de la resta de compostos. Als disset congèneres més tòxics se'ls assigna un factor d'equivalència tòxica relatiu a la TCDD.

Aquest valor oscil·la entre 0,0001 per a l'OCDD i l'OCDF i 1 per a la 2,3,7,8-TCDD i la 1,2,3,7,8-PeCDD (taula 23) (Van Leeuwen i col., 2000). Els 193 congèneres restants presenten una toxicitat molt més baixa, i es considera que la seva contribució a la toxicitat global de la barreja és pràcticament nul·la, per això els seus respectius factors de toxicitat equivalent tenen assignat un valor igual a 0.

A la taula 23 s'enumeren els congèneres considerats en aquest estudi i la seva toxicitat relativa.

Taula 23. Valors de toxicitat expressats en factors d'equivalència tòxica (OMS, 1998) per als congèneres de les dioxines i els furans amb més toxicitat

Dibenzodioxines policlorades		Dibenzofurans policlorats	
Congènere	Factor d'equivalència tòxica	Congènere	Factor d'equivalència tòxica
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
OCDD	0,0001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
		OCDF	0,0001

La toxicitat global de les dioxines s'expressa en valors d'equivalència tòxica (TEQ), que es calcula amb el sumatori de multiplicar el factor d'equivalència tòxica (TEF) de cada congènere (TEF_{i,j}) per la seva concentració en la mescla (C_{i,j}), segons la fórmula següent:

$$\text{TEQ} = \sum (\text{TEF}_{i\text{PCDD}} \cdot C_{i\text{PCDD}} + \text{TEF}_{j\text{PCDF}} \cdot C_{j\text{PCDF}})$$

A través de la interacció amb el receptor Ah, aquests compostos produeixen efectes de tipus epigenètic que afavoreixen que les cèl·lules afectades per l'acció de genotòxics progressin cap a cèl·lules cancerígenes. El receptor Ah és una proteïna present al citosol de les cèl·lules de molts teixits. Entre altres funcions, es relaciona amb l'inici de la transcripció de l'ARN-m per al gen del citocrom P-450 que, per la seva banda, intervé en els mecanismes corporals de metabolització dels tòxics.

Tot i que encara no es coneix prou bé el mecanisme d'acció del receptor Ah, el que sí que s'ha pogut demostrar és que quan una dioxina o qualsevol altra substància amb efecte dioxina s'hi uneix es produeixen un seguit d'efectes adversos, molts d'ells relacionats amb l'aparició de tumors.

D'una banda, el complex receptor Ah-TCDD mitjançant la inducció de determinats citocroms pot produir l'activació de determinats tòxics, que podrien actuar sobre cèl·lules normals i transformar-les en cèl·lules iniciades, cosa que propiciaria l'inici d'un procés tumoral. De l'altra, el mateix complex receptor Ah-TCDD pot modular l'expressió genètica, que provocaria la síntesi de quantitats anormals de proteïnes i incidiria, per exemple, en factors de creixement i hormones (en cap cas conegut es produeix la síntesi de proteïnes estranyes). Com a conseqüència d'això es pot veure activat el pas de cèl·lules iniciades a cèl·lules transformades, i d'aquestes a cèl·lules canceroses, dins d'un procés tumoral.

Ara bé, tot i que aquests mecanismes d'acció semblen demostrats, encara hi ha molt per investigar sobre altres possibles efectes de la unió dels compostos amb efecte dioxina al receptor Ah, així com sobre altres mecanismes possibles de toxicitat.

L'any 1997, la IARC va incloure la dioxina més tòxica (la 2,3,7,8-TCDD) en la categoria 1 (carcinogènica per als éssers humans, amb evidència epidemiològica suficient). Quant als altres congèneres, va classificar en el grup 3 (amb evidència suficient de carcinogenicitat obtinguda en animals de laboratori) les dibenzodioxines policlorades (diferents de la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina): 2,7-DCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-/1,2,3,7,8,9-HxCDD i 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. L'EPA no s'ha pronunciat sobre el potencial cancerígen d'aquests compostos ni n'ha establert un valor de risc.

3.1.2 Valors de referència

Nivells de seguretat toxicològica

L'OMS va establir el 1998 la ingesta diària tolerable (IDT) en un rang d'1 a 4 pg/kg de pes corporal, aplicable als efectes tòxics generals per a les dioxines i els PCB amb efecte dioxina.⁷

IDT = 1-4 pg TEQ/kg de pes corporal/dia (dioxines + PCB amb efecte dioxina)

El Standing Committee on Foodstuffs de la Comissió Europea va establir l'any 2001 una ingesta setmanal provisional tolerable (ISPT) per a dioxines i PCB amb efecte dioxina, de 14 pg TEQ/kg de pes corporal:⁸

ISPT = 14 pg OMS-TEQ/kg/setmana (dioxines + PCB amb efecte dioxina)

El JECFA va establir, el juny de 2001, una ingesta mensual tolerable per a dioxines i PCB amb efecte dioxina de 70 pg OMS-TEQ/kg de pes corporal. Aquest valor és utilitzat com a mesura dels efectes acumulatius d'aquest contaminant.⁹

Límits màxims en aliments

El Reglament 466/2001 de la Comissió, pel qual es fixa el contingut màxim de determinants contaminants en els aliments, estableix els següents valors màxims:

Aliments	pg TEQ PCDD/F-OMS/g de greix
Carn i productes carnis procedents de:	
Remugants	3
Aus i caça	2
Porc	1
Peix i productes de pesca	4
Llet i productes lactis	3
Ous	3
Olis vegetals	0,75
Oli de peix	2

CQEDTC 2000-2002

⁷ Assessment of the health risk of dioxins: reevaluation of the tolerable daily Intake. WHO Consultation 1998. International Programme on Chemical Safety.

⁸ Opinion of the SCF on the Risk Assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food. CS/CNTM/DIOXIN/20 fin

⁹ WHO Food Additives series, núm. 48.

3.1.3 Resultats de les anàlisis dels aliments

Les concentracions dels congèneres analitzats en els aliments es presenten a la taula 24.

Els nivells més alts per unitat de pes en fresc s'han trobat en el grup del peix i el marisc, especialment en el peix amb més quantitat de greix. També s'hi han trobat nivells significatius en altres grups d'aliments amb elevat contingut lipídic, com els formatges o els mateixos greixos de consum.

Quant a la resta d'aliments, els llegums, les verdures i les fruites, en presentaven valors notablement baixos, mentre que en els cereals hi havia nivells superiors als que es podia haver esperat a causa del seu contingut en greix.

Concretament, en aliments com el pa o l'arròs, amb un percentatge de greix d'entre un 1% i un 2%, s'han trobat valors de dioxines superiors als dels ous, que tenen un contingut lipídic del 13%.

Taula 24. Concentracions de dioxines i furans en aliments

Congèneres	Carn i derivats	Peix i marisc	Verdures i hortalisses	Tubercles	Fruites	Ous	Llet	Derivats lactis	Pa i cereals	Llegums	Greixos
2378-TCDD	0,008	0,017	0,002	0,004	0,0015	0,021	0,002	0,02	0,009	0,002	0,054
12378-PeCDD	0,016	0,034	0,0015	0,0035	0,003	0,016	0,004	0,049	0,0165	0,0035	0,05
123478-HxCDD	0,02	0,015	0,003	0,007	0,003	0,018	0,004	0,037	0,018	0,0045	0,0535
123678-HxCDD	0,037	0,036	0,004	0,007	0,003	0,042	0,006	0,089	0,018	0,0045	0,107
123789-HxCDD	0,017	0,018	0,0015	0,0035	0,003	0,015	0,004	0,036	0,018	0,0045	0,0535
1234678-HpCDD	0,387	0,16	0,015	0,02	0,007	0,409	0,025	0,218	0,069	0,01	0,256
OCDD	2,249	0,844	0,074	0,063	0,024	1,819	0,057	0,778	0,278	0,052	1,673
2378-TCDF	0,039	0,402	0,007	0,009	0,005	0,043	0,004	0,134	0,059	0,008	0,092
12378-PeCDF	0,023	0,148	0,003	0,005	0,003	0,017	0,002	0,069	0,032	0,009	0,056
23478-PeCDF	0,022	0,254	0,003	0,004	0,003	0,02	0,005	0,136	0,026	0,005	0,055
123478-HxCDF	0,152	0,634	0,01	0,012	0,012	0,027	0,009	0,284	0,085	0,013	0,246
123678-HxCDF	0,039	0,097	0,004	0,007	0,003	0,012	0,005	0,125	0,042	0,009	0,139
123789-HxCDF	0,019	0,028	0,0015	0,0035	0,003	0,0045	0,004	0,04	0,018	0,0045	0,0535
234678-HxCDF	0,049	0,082	0,007	0,013	0,009	0,025	0,008	0,142	0,053	0,015	0,233
1234678-HpCDF	0,121	0,198	0,013	0,012	0,008	0,031	0,014	0,299	0,067	0,018	0,182
1234789-HpCDF	0,032	0,057	0,003	0,007	0,003	0,012	0,004	0,087	0,036	0,01	0,107
OCDF	0,207	0,334	0,02	0,022	0,018	0,045	0,01	0,402	0,124	0,028	0,321
Sum TEQ PCDD	0,035	0,060	0,005	0,009	0,005	0,049	0,008	0,087	0,032	0,007	0,128
Sum TEQ PCDF	0,044	0,261	0,005	0,007	0,005	0,022	0,006	0,148	0,041	0,008	0,110
OMS-TEQ	0,08	0,321	0,01	0,021	0,016	0,071	0,014	0,235	0,106	0,023	0,303

En ng/kg de pes en fresc.

CQEDTC 2000-2002

$$1 \text{ TEQ PCDD} = \sum (TEF_{iPCDD} \cdot Ci_{PCDD}) \quad 2 \text{ TEQ PCDF} = \sum (TEF_{jPCDF} \cdot Cj_{PCDF})$$

Les concentracions de dioxines i furans expressades en pg OMS-TEQ per unitat de greix, i en pg OMS-TEQ per unitat de pes en fresc es mostren a la taula 25, detallades per a aquells aliments per als quals la Unió Europea ha fixat límits màxims.

Taula 25. Concentracions de dioxines

Grups d'aliments	pg OMS-TEQ/g de greix	pg OMS-TEQ/kg de pes en fresc	Límit màxim (CE)*
Tubercles	9,83	20,66	-
Verdures i hortalisses	3,76	10,17	-
Llegums	1,44	22,9	-
Cereals	8,52	105,6	-
Fruites	9,56	15,7	-
Peix blanc	6,41	115,4	4·10 ³ (**)
Marisc	10,82	303,1	4·10 ³ (**)
Peix blau	6,98	656,3	4·10 ³ (**)
Peix en llauna	2,17	265,8	4·10 ³ (**)
Porc i derivats	0,39	89,9	1
Pollastre	1,56	63,8	2
Vedella i derivats	0,52	72,9	3
Xai	0,49	57,9	3
Ous	0,59	71,5	3
Llet sencera	0,44	16,7	3
Llet semidesnatada	0,70	11,3	3
Derivats lactis	1,33	234,9	3
Oli	0,28	278,9	0,75
Margarina	0,43	351,5	0,75

* Valors expressats en pg OMS-TEQ/g de greix.

CQEDTC 2000-2002

** pg OMS-TEQ/kg de pes en fresc.

3.1.4 Ingesta diària estimada. Contribució dels aliments a la ingesta

A la taula 26 es presenta la ingesta diària de dioxines i furans en un home adult, que s'ha estimat en 95,4 pg OMS-TEQ.

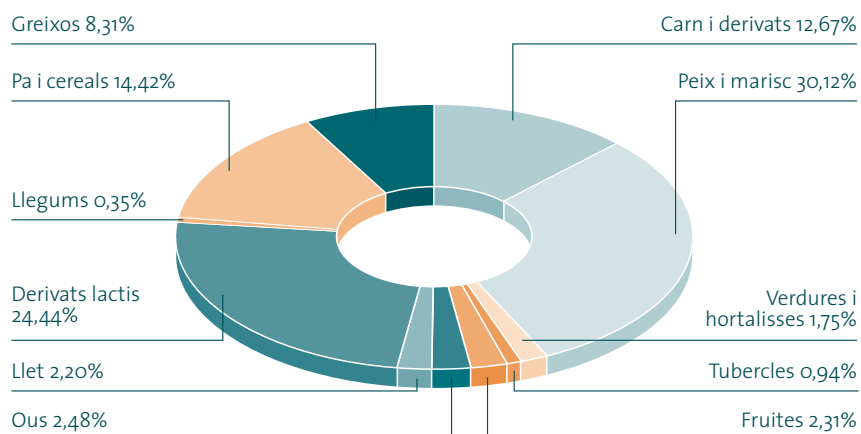
Taula 26. Ingesta diària estimada de dioxines i furans

Aliment	Consum de l'aliment per un home adult (g/dia)	Ingesta diària de dioxines i furans en pg OMS-TEQ/dia
Carn i derivats	185	12,09
Peix i marisc	92	28,74
Verdures i hortalisses	226	1,67
Tubercles	74	0,90
Fruites	239	2,20
Ous	34	2,37
Llet	217	2,10
Derivats lactis	106	23,32
Pa i cereals	206	13,76
Llegums	24	0,33
Greixos	41	7,93
Total	1.444	95,41

CQEDTC 2000-2002

A la figura 8 es representa l'aportació dels aliments a la ingesta diària de dioxines. Com es pot apreciar, l'aportació principal a la ingesta la fa el peix i el marisc (30,12%), seguit dels derivats lactis (24,44%), dels quals els principals responsables en són els formatges i els cereals (14,42%).

Figura 8. Contribució dels aliments a la ingesta total de dioxines (dioxines + furans)



CQEDTC 2000-2002

3.1.5 Ingesta diària estimada per grups de població

A la taula 27 es presenta la ingesta diària estimada per grups de població. Com es pot apreciar, no s'observa una variació significativa en la ingesta de dioxines en funció de l'edat.

Taula 27. Ingesta diària de dioxines i furans per grups de població

Grups de població	Ingesta diària de dioxines i furans en pg OMS-TEQ/dia
Homes	95,41
Dones	76,82
Nens i nenes	78,85
Adolescents	87,56
Persones més grans de 65 anys	73,28

CQEDTC 2000-2002

3.1.6 Avaluació del risc

La ingesta estimada per a un home adult és d'1,36 pg/kg de pes corporal/dia OMS-TEQ, valor que es troba a la part baixa del rang establert per l'OMS d'1 a 4 pg/dia OMS-TEQ per a dioxines més bifenils policlorats amb efecte dioxina.

La ingesta de dioxines a través de la dieta suposa un 34% del nivell de seguretat establert per l'OMS per a dioxines i PCB amb efecte dioxina.

En comparar la ingesta de dioxines i furans segons el pes corporal, els infants de 4 a 9 anys presenten un valor superior al dels adults. Això és degut al fet que la ingesta d'aliments per quilogram de pes corporal és superior en els nens i nenes.

Taula 28. Ingesta diària de dioxines i furans relativa al pes corporal

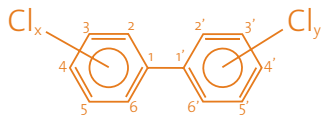
Grups de població	Dioxines i furans en pg OMS-TEQ/kg/dia
Homes	1,36
Dones	1,39
Nens i nenes	3,28
Adolescents	1,61
Persones més grans de 65 anys	1,18

CQEDTC 2000-2002

Els nivells de seguretat han estat fixats conjuntament per a les dioxines i els PCB amb efecte dioxina; per aquest motiu l'avaluació del risc global d'aquestes dues famílies de contaminants orgànics persistents es presenta al final del capítol següent.

3.2 BIFENILS POLICLORATS (PCB)

Els PCB són una família de compostos orgànics sintètics que tenen una estructura formada per la unió de dos anells de benzè, en els quals un o més àtoms d'hidrogen poden haver estat substituïts per àtoms de clor.

Figura 9. Estructura química dels bifenils policlorats (PCB)

Hi ha 209 congèneres diferents segons el nombre d'àtoms de clor i la posició que aquests ocupin a la molècula, que, en qualsevol mostra, es troben sempre en forma de mescles complexes.

D'entre tots els congèneres possibles, aquells que no contenen clor en les posicions orto (àtoms 2, 2' i 6, 6') poden adoptar una estructura coplanar, molt semblant a la de les dioxines, cosa que els confereix unes propietats i una toxicitat també molt semblants. Són els anomenats PCB amb efecte dioxina (*dioxin-like*).

D'altra banda, aquells que contenen només un àtom de clor en qualsevol de les posicions orto (monoorto-substituïts) també poden arribar a adoptar una estructura coplanar, amb la qual cosa es comportarien també com a compostos amb efecte dioxina.

A diferència de les dioxines i els furans, que es formen de manera no intencionada, els PCB han estat produïts de forma intencionada amb finalitats industrials.

Són molt estables des del punt de vista químic i tèrmic i presenten propietats dielèctriques excel·lents, raons per les quals han estat molt utilitzats com a refrigerants o lubricants en transformadors i aparells elèctrics. També s'han fet servir com a olis hidràulics o en la fabricació de pintures i ceras.

En el medi es comporten de manera molt similar a com ho fan les dioxines. Són molt persistents, liposolubles i bioacumulables. Presenten una tendència molt marcada a acumular-se en els teixits grassos, tant en els humans com en els animals, especialment en el peix i el marisc, on arriben a concentracions molt elevades.

El seu ús s'ha anat limitant un cop coneguda la seva toxicitat. En aquest sentit, el Departament d'Indústria, Comerç i Turisme de la Generalitat de Catalunya, seguint la Directiva 85/467 de la Unió Europea, va publicar l'ordre de 9 de setembre de 1986 en la qual es prohibeix la utilització, en instal·lacions industrials, d'aparells o fluids que continguin PCB (llevat dels congèneres monoclorats i diclorats).

Així doncs, a causa dels usos esmentats, els aparells elèctrics antics, com ara transformadors, neveres, televisors i fins i tot llums fluorescents, són les fonts emissores més importants de PCB al medi.

3.2.1 Vies d'exposició i toxicitat

Als PCB amb efecte dioxina els són aplicables gairebé totes les particularitats que s'han explicat per a les dioxines, tant pel que fa a les vies d'exposició com a toxicitat i mesura de la toxicitat.

L'exposició als PCB es pot produir per via inhalatòria, per contacte a través de la pell o per via oral. Està força documentat que la principal via d'exposició humana és a través de la dieta.

Un cop ingerits, s'absorbeixen als intestins i són transportats als diferents teixits i òrgans, on es poden acumular durant anys especialment al fetge i el teixit adipós.

La principal via d'excreció és la femta (més del 50%), però també s'eliminen, en percentatges més petits, a través de l'orina i la llet materna.

Alguns dels congèneres dels PCB tenen la capacitat d'unir-se al receptor citosòlic Ah i de desencadenar les mateixes accions que la 2,3,7,8-TCDD. Aquests congèneres són considerats PCB amb efecte dioxina, i els seus efectes tòxics es mesuren conjuntament amb els de les dioxines.

La toxicitat dels PCB amb efecte dioxina s'expressa també en valors d'equivalència tòxica (TEQ), de manera que cada congènere té assignat un factor d'equivalència tòxica (TEF) relatiu a la dioxina més tòxica (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina). Com en el cas de dioxines i els furans, l'equivalència tòxica total es calcula mitjançant el sumatori dels productes de la concentració de cada congènere pel seu respectiu TEF (TEFi,j,k).

L'any 1998, l'OMS va identificar 12 congèneres de PCB com a PCB amb efecte dioxina i els va assignar un factor d'equivalència tòxica.

A la taula 29 es facilita el TEF dels 5 PCB amb efecte dioxina analitzats, que corresponen als congèneres que s'han detectat més sovint en els aliments.

Taula 29. Congèneres coplanars i monoortosubstituïts dels bifenils policlorats (PCB) amb efecte dioxina més freqüents en els aliments (OMS-TEF, 1998)

Congèneres	OMS-TEF
PCB#77: 3,3',4,4'-tetraclorobifenil*	0,0001
PCB#105: 2,3,3',4,4'-pentaclorobifenil	0,0001
PCB#118: 2,3',4,4',5-pentaclorobifenil	0,0001
PCB#126: 3,3',4,4',5-pentaclorobifenil*	0,1
PCB#169: 3,3',4,4',5,5'-hexaclorobifenil*	0,01

*PCB coplanars.

CQEDTC 2000-2002

Els PCB presenten també altres formes específiques de toxicitat, amb independència que siguin o no PCB amb efecte dioxina. Alguns d'ells, per exemple, tenen un efecte disruptor endocrí, i poden alterar l'acció de les tiroïdes i altres glàndules endocrines.

Pel que fa als efectes cancerígens, l'EPA classifica els PCB en la categoria B2 (carcinògens humans probables, amb evidència suficient d'estudis realitzats en animals i evidència inadequada o inexistent a partir d'estudis epidemiològics). La IARC els classifica en el grup 2A (probablement carcinogènics per als éssers humans, generalment amb evidència limitada sobre els éssers humans).

3.2.2 Valors de referència

Nivells de seguretat toxicològica

Pel que fa als PCB amb efecte dioxina, els nivells de seguretat són els que s'han referenciat en el capítol de les dioxines, ja que estan referits al conjunt de dioxines, furans i PCB.

Segons l'OMS (1998), la ingesta diària tolerable és d'1 a 4 TEQ/kg de pes corporal/dia (dioxines + PCB amb efecte dioxina).

Límits màxims en aliments

No han estat fixats límits màxims en l'àmbit estatal ni comunitari pel que fa a la presència del PCB en aliments.

Segons la CE (2001), la ingesta setmanal provisional tolerable és de 14 pg OMS-TEQ/kg/setmana (dioxines + PCB amb efecte dioxina)

Segons el JEFCA (2001), la ingesta mensual tolerable és de 70 pg OMS-TEQ/kg pes corporal/mes (dioxines + PCB amb efecte dioxina)

3.2.3 Resultats de les anàlisis dels aliments

S'han analitzat els 11 congèneres de PCB que es troben de manera més habitual als aliments (d'acord amb la bibliografia consultada), cinc dels quals corresponen al grup dels PCB amb efecte dioxina. Les concentracions detectades en els aliments analitzats es presenten a la taula 30. El resultat, expressat en ng OMS-TEQ/ kg de pes en fresc, correspon al càlcul dels PCB amb efecte dioxina següents: PCB#77, PCB#105, PCB#118, PCB#126 i PCB#169.

Taula 30. Concentració de bifenils policlorats (PCB) als aliments

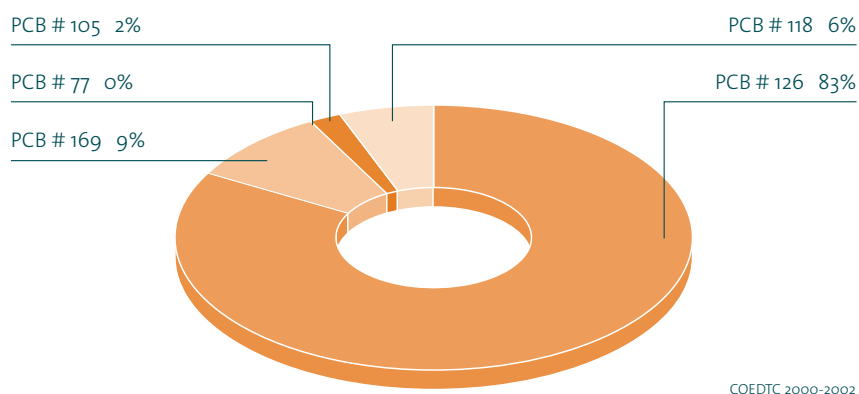
Congèneres	Verdures i hortalisses	Tubercles	Llegums	Pa i cereals	Fruïtes	Peix i marisc	Carns i derivats	Ous	Llet	Derivats lactis	Greixos
PCB # 28	3,08	1,11	2,33	49,15	1,11	102,89	48,66	36,17	7,04	97,17	93,17
PCB # 52	3,17	2,45	1,40	21,22	0,98	275,43	24,12	11,33	5,93	132,27	123,0
PCB # 77	0,29	0,25	0,24	1,10	0,19	18,62	1,58	1,32	0,75	5,73	5,16
PCB # 101	3,90	2,08	2,70	25,16	1,04	593,99	13,70	9,89	1,92	80,59	65,17
PCB # 105	0,62	0,92	1,12	4,46	0,80	219,86	5,03	12,64	2,14	34,92	10,52
PCB # 118	1,92	1,39	1,80	12,93	1,00	877,85	24,38	53,17	9,31	131,48	31,00
PCB # 126	0,07	0,18	0,22	0,89	<0,14	7,36	0,54	0,25	0,11	2,43	2,62
PCB # 138	3,94	3,93	3,38	38,70	1,18	3.202,40	88,31	120,12	12,66	250,51	33,50
PCB # 153	3,80	4,11	1,70	21,45	1,13	4.757,45	111,50	136,48	14,99	368,17	40,50
PCB # 169	0,14	0,37	0,50	1,79	<0,29	5,79	<0,77	<0,47	0,25	1,90	3,23
PCB # 180 (ng/kg de pes en fresc)	2,06	2,41	1,59	19,57	0,94	1.802,79	56,13	96,75	11,80	177,60	45,33
SUM PCB (ng/kg de pes en fresc)	22,46	15,59	12,14	182,77	4,46	1.1864,18	373,55	475,18	66,51	1282,50	451,53
ng OMS-TEQ* /kg de pes en fresc	0,009	0,022	0,028	0,109	0,018	0,906	0,065	0,036	0,014	0,279	0,299

¹ TEQ PCB = $\sum (TEFi_{1998\ OMS} \cdot Ci_{PCB\ amb\ efecte\ dioxina})$.

CQEDTC 2000-2002

Els aliments amb concentracions més elevades de PCB (en ng/kg de pes en fresc) són el peix i el marisc, seguit dels derivat lactis i els greixos.

Figura 10. Distribució percentual de bifenils policlorats (PCB) amb efecte dioxina en el càlcul del valor d'equivalència tòxica (TEQ)



El PCB #126, que es troba als aliments en concentracions similars a la resta de congèneres, és el que pesa més en l'avaluació del risc dels bifenils policlorats amb efecte dioxina ja que té el factor d'equivalència tòxica més gran.

3.2.4 Ingesta diària estimada. Contribució dels aliments a la ingesta

La ingesta diària de PCB amb efecte dioxina estimada per a un home adult es presenta a la taula 31. La ingesta diària estimada és de 150,12 pg OMS-TEQ. Tal com es pot apreciar, l'aportació principal a la ingesta la fan, com per al grup de les dioxines, el peix i el marisc seguit dels derivats lactis i el pa i els cereals.

Taula 31. Ingesta diària estimada de bifenils policlorats (PCB) amb efecte dioxina en un home adult

Aliments	Consum de l'aliment (g/dia)	Ingesta diària de PCB (pg OMS-TEQ/dia)
Carn i derivats	185	8,85
Peix i marisc	92	82,87
Verdures i hortalisses	226	1,07
Tubercles	74	0,83
Fruites	239	2,10
Ous	34	0,84
Llet	217	1,78
Derivats lactis	106	29,38
Pa i cereals	206	11,36
Llegums	24	0,37
Greixos	41	10,67
Total	1.444	150,12

CQEDTC 2000-2002

3.2.5 Ingesta diària estimada per grups de població

La ingesta diària estimada per als diferents grups de població es presenta a la taula 32.

Taula 32. Ingesta diària de bifenils policlorats (PCB) per grups de població

Grups de població	Ingesta diària de PCB (pg OMS-TEQ/dia)
Homes	150,13
Dones	125,02
Nens i nenes	111,04
Adolescents	125,93
Persones més grans de 65 anys	120,69

CQEDTC 2000-2002

3.2.6 Avaluació del risc

A la taula 33 es presenta la ingesta diària de bifenils policlorats (PCB) per quilogram de pes corporal. La ingesta estimada per a un home adult és de 2,15 pg/kg de pes corporal/dia (OMS-TEQ), que representa un 53,5% del rang màxim de seguretat establert per la UE per a dioxines i PCB amb efecte dioxina. En el cas dels nens i nenes, la ingesta diària per quilo de pes corporal supera el rang de seguretat establert per l'OMS.

Taula 33. Ingesta diària de bifenils policlorats relativa al pes corporal

Grups de població	Ingesta diària de PCB (pg OMS-TEQ/kg/dia)
Homes	2,15
Dones	2,27
Nens i nenes	4,63
Adolescents	2,31
Persones més grans de 65 anys	1,95

CQEDTC 2000-2002

3.3 AVALUACIÓ GLOBAL DEL RISC PER A DIOXINES I BIFENILS POLICLORATS (PCB)

Des del punt de vista de l'avaluació del risc, cal considerar l'exposició conjunta a dioxines, furans i PCB tenint en compte que els nivells de seguretat han estat fixats conjuntament per a dioxines (dioxines i furans) i PCB amb efecte dioxina.

3.3.1 Ingesta diària estimada de dioxines i bifenils policlorats (PCB)

A la taula 34 es presenten les ingestes diàries estimades de dioxines, PCB i el sumatori de dioxines més PCB.

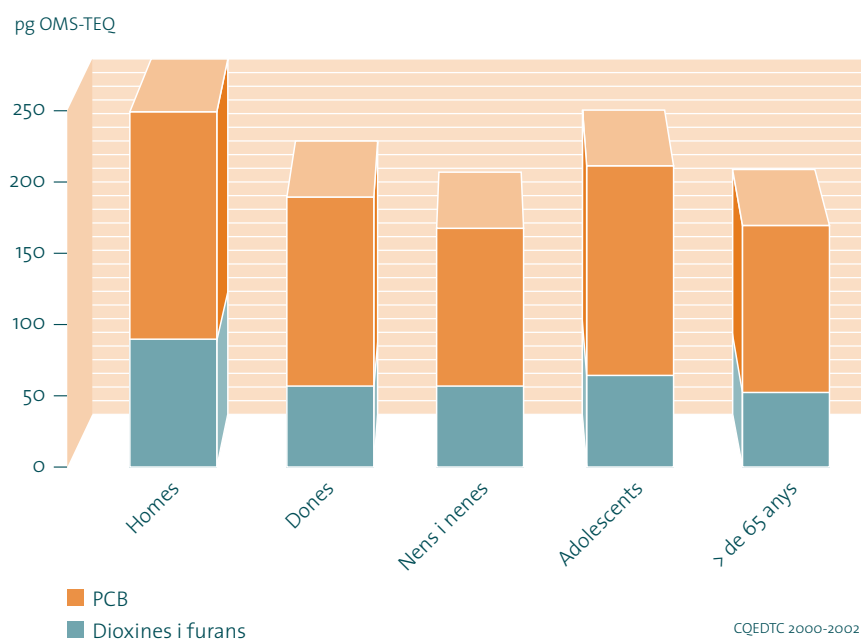
Taula 34. Ingesta diària estimada de dioxines i furans, i bifenils policlorats (PCB) amb efecte dioxina

Aliments	Ingesta diària (pg OMS-TEQ/dia)		
	Dioxines i furans	PCB	Dioxines i furans + PCB
Carns i derivats	12,09	8,85	20,94
Peix i marisc	28,74	82,87	111,61
Verdures i hortalisses	1,67	1,07	2,74
Tubercles	0,90	0,83	1,73
Fruïtes	2,20	2,10	4,3
Ous	2,37	0,84	3,22
Llet	2,10	1,78	3,88
Derivats lactis	23,32	29,38	52,7
Pa i cereals	13,76	11,36	25,12
Llegums	0,33	0,37	0,7
Greixos	7,93	10,67	18,6
Ingesta diària	95,41	150,12	245,53

CQEDTC 2000-2002

La ingesta diària estimada és de 245,53 pg OMS-TEQ, i l'aportació dels PCB al valor d'equivalència tòxica és de més del 60% del total.

Figura 11. Proporció d'aportació de dioxines i bifenils policlorats (PCB) a la ingesta diària



A la figura 10 hem vist la contribució al valor d'equivalència tòxica total dels congèneres de PCB amb efecte dioxina analitzats, l'aportació més gran considerant dioxines i PCB, segueix corresponent al PCB-126 (50,56%); això no és degut al fet que el congènere es trobi en una concentració elevada en els aliments, si no que té el factor d'equivalència tòxica més gran en relació amb els altres congèneres (TEF=0,1).

La ingesta diària, estimada per quilogram de pes corporal per dia, és d'1,36 per a dioxines i furans, de 2,14 per a PCB, i de 3,51 per a la suma de tots ells. Aquest valor és a la part alta del rang de seguretat establert per l'OMS.

Tot i que l'OMS reconeix que en general el nivell d'exposició als PCB ha declinat significativament els darrers vint-i-cinc anys, no es pot obviar que una ingesta de PCB amb efecte dioxina de 2,14 pg OMS-TEQ/kg/dia continua essent significativa, i que en certs llocs encara es fan servir sistemes tancats de PCB per als quals s'haurien de garantir mesures estrictes de control.

Atenent als grups d'edat, destaca el fet que siguin els infants de 4 a 9 anys els que n'estiguin ingerint més; aquesta quantitat és pràcticament dues vegades superior a la de la resta dels grups d'edat, que mostren poques diferències entre ells (taula 35).

El consum d'aliments en infants en relació amb el seu pes corporal és molt més elevat que en els adults. És per això que en aquest grup de població la ingesta estimada relativa al pes per a qualsevol contaminant és més alta, i en el cas de les dioxines i els PCB resulta de fins a 8 pg OMS-TEQ/kg/dia, que supera el límit màxim establert per l'OMS.

Per avaluar aquests resultats cal tenir en compte que a partir dels deu anys l'exposició dietètica a aquestes substàncies en relació amb el pes corporal disminueix considerablement, i que l'absorció gastrointestinal de dioxines és bastant més baixa en els nens (Lakind i Filser, 1999). Tanmateix, Kreuzer i col. (1997) van determinar que la vida mitjana de la TCDD en nounats és de 0,42 anys, mentre que en els adults la vida mitjana d'aquests composts és d'entre 5 i 11 anys.

Taula 35. Contribució de dioxines, furans i bifenils policlorats (PCB) amb efecte dioxina a la ingesta diària en TEQ en els diferents grups de població

Grup de població	Ingesta diària (pg OMS-TEQ/kg/dia)		
	Dioxines i furans	PCB	Dioxines i furans + PCB
Homes	1.363	2.145	3.580
Dones	1.397	2.273	3.670
Nens i nenes	3.285	4.627	7.912
Adolescents	1.607	2.311	3.918
Persones més grans de 65 anys	1.182	1.947	3.129

CQEDTC 2000-2002

3.3.2 Altres estudis

A la taula 36 es presenten les ingestes diàries estimades de dioxines i PCB obtingudes en diferents estudis. Les dades estan referides sempre a un home adult.

Taula 36. Ingesta diària de dioxines i bifenils policlorats (PCB). Resultats d'altres estudis

País	Any	Ingesta diària					
		Dioxines i furans (PCDD/PCDF)		Bifenils policlorats (PCB)		PCDD/PCDF+PCB	
		^a pg TEQ	^b pg TEQ/kg	^a pg TEQ	^b pg TEQ/kg	^a pg TEQ	^b pg TEQ/kg
Japó	1999		1,79		2,06		3,85
Itàlia	1999				3,72		
Catalunya	1999		3				
Alemanya	2000	50,0					
Corea	2000	30,4					
Regne Unit	2001		1		0,8		1,8
Finlàndia	2001	46		53		99	
Estats Units	2001		1,75		0,68		2,43
Japó	2001						
Holanda	2001	81,9		67,92		149,82	
Catalunya		95,4	1,36	150,13	2,14	245,53	3,51

a: pg TEQ/dia.

b: pg TEQ/kg de pes corporal/dia.

CQEDTC 2000-2002