



Les dioxines, mites i realitats

- 1 d'abril del 2008 a les 20 h
- Sala d'actes de La Llacuna Centre Cultural, Andorra la Vella

En col·laboració amb la Societat Catalana de Química

Josep Rivera Aranda

Professor d'investigació i director del Laboratori de Dioxines de l'Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals J. Pascual Vila del CSIC (Consell Superior d'Investigacions Científiques)



▲ Currículum

Llicenciat en ciències físiques per la Universitat de Barcelona el 1962, es va doctorar en ciències físiques per la mateixa universitat i per la Universitat de París el 1969. Aquell mateix any va esdevenir col·laborador científic a l'Institut de Química Orgànica Aplicada del CSIC a Barcelona. Durant tots aquests anys ha centrat les seves investigacions en l'estudi de les dioxines i altres contaminants halogenats mitjançant l'espectrometria de masses d'alta resolució en diverses matrius, com productes destinats al consum humà, matrius biològiques i matrius ambientals. En l'actualitat, és professor d'investigació i cap del departament d'Ecotecnologies de l'Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona, que depenen del Consell Superior d'Investigacions Científiques.

Ha publicat més de 200 articles científics en més de 150 revistes de reconegut prestigi internacional. Ha completat aquesta tasca de publicació com a autor de 18 capítols de diferents llibres i participant en nombrosos congressos internacionals i nacionals.

Ha participat en nombrosos projectes d'investigació, finançats tant per organismes públics i privats, entre els quals destaquen diferents departaments de la Generalitat de Catalunya, l'Agència Catalana de Residus, l'Agència de Salut Pública de Barcelona, l'Agència Catalana de l'Aigua, diferents ministeris de l'Estat espanyol, la Universitat del País Basc, la Fundació Universitat Empresa de les Illes Balears, la Junta d'Andalusia, la Fundació Agbar, l'Institut de la Salut Pública de la Comunitat de Madrid i el ministeri de Salut i Benestar del Govern d'Andorra.

A part d'aquests dilatats mèrits cal destacar també que és coinventor de dues patents i que ha dirigit cinc tesis doctorals.

A vui us parlaré de les dioxines, mites i realitats. Però cada vegada més quan es parla de dioxines de fet s'inclouen també els furans i els policlorobifenils tipus dioxina i cada cop s'hi afegeixen més compostos. Així doncs, per contextualitzar una mica aquesta xerrada començarem per introduir aquesta temàtica amb un parell de diapositives. És important posar els diversos compostos químics en les seves diferents escales. Com exemple, podem dir que existeixen 5 milions de compostos registrats al Chemical Abstracts Service (CAS) i que aquests compostos existeixen amb quantitats molt diferents. Si fem aquest escalat de quantitats, mentre que el 1993 l'acetona es produïa a un ritme de 58 milions de kg per any; si anem disminuint les quantitats ens podem trobar que per al cloroform, per exemple, hi ha un límit normatiu que fixa que com a màxim es pot arribar a concentracions de $100 \mu\text{g}$ (10^{-6}g)/L en aigües de beguda i finalment, quan considerem les dioxines, encara estem parlant de concentracions més baixes, i en aquest cas el límit màxim establert per a les seves emissions és de 100 pg (10^{-12}g)/ m^3 .

Però què tenen de comú tots els compostos que actualment englobem sota el nom de dioxines? Són compostos poc volàtils, persistents i són molt tòxics en quantitats molt petites. Des de l'any 2001, aquests compostos orgànics persistents s'han arribat a reagrupar en el conveni d'Estocolm. En aquest conveni internacional, ratificat per nombrosos països, s'han definit dotze compostos o famílies de compostos els quals s'han d'anar eliminant. Amb més precisió hi ha tres grups de compostos. En el primer hi trobem sobretot plaguicides (toxafens, aldrin...); en el segon grup trobem el DDT i altres que estan destinats a una utilització restringida, ja que com sabeu en alguns països de l'Àfrica el seu ús per lluitar contra la malària encara és beneficiós. Finalment, en el tercer grup retrobem una sèrie de compostos que mai no s'han produït voluntàriament sinó que són els subproductes d'altres processos; és en aquest grup que podem trobar les dioxines, els furans, l'hexaclorobenzè i els policlorobifenils (PCB), similars a les dioxines. Els PCB són una família química formada per 209 compostos diferents 12 dels quals tenen propietats fisicoquímiques similars a les de les dioxines. En el Conveni d'Estocolm es preveu que es defineixi un pla d'acció per identificar les fonts i reduir les emissions sobretot dels compostos inclosos en aquestes llistes.

Tornant a l'objectiu de la xerrada, quan fem la paraula *dioxines* de fet hi incloem les dibenzoparadioxines policlorades, els dibenzofurans policlorats junt amb aquests 12 PCB. Des del punt de vista de l'estructura química de les dioxines, tenim dos anells benzènics units per ponts d'oxigen amb un cert grau de substitució d'àtoms de clor que pot anar, generalment, de 2 a 8. El compost més tòxic és el que té 4 àtoms de clor a les posicions 2, 3, 7 i 8, que és anomenat tetraclorodibenzoparadioxina. La família dels compostos que inclouen àtoms de clor com a mínim en aquestes posicions està formada per 17 congèners. Els 12 PCB que abans hem introduït tenen estructures també molt similars. Però de fet en aquesta sèrie de compostos segurament d'aquí poc també s'hi introduiran els polibromodifenil èters (PBDE), que són com PCB però tenen àtoms de brom en comptes dels de clor. Aquests compostos han estat emprats massivament per produir, entre d'altres, plàstics. Aquests compostos i també els derivats fluorats encara s'han d'estudiar de forma més detallada i és un dels camps de recerca oberts en la ciència actual.

Pel que fa l'origen de les dioxines podem, d'una banda, identificar les causes naturals com els incendis però també alguns minerals com les sepiolites o les caolites, que també es poden trobar naturalment contaminats. D'altra banda, pel que fa les fonts antropogèniques d'aquests compostos, trobem sobretot els processos de combustió com les centrals tèrmiques, els centres d'incineració de residus sòlids urbans o industrials, o les cimenteres, que coincideren residus. No obstant això, les dioxines també es poden trobar en residus com ara els fangs de depuradores, lixiviats d'abocadors i residus de processos de combustió com les cendres i les escòries.

La comunitat científica des dels anys setanta va fixar la seva atenció en les dioxines a causa de la seva molt elevada toxicitat. De fet, si comparem la seva LD50 (dosi que s'ha d'administrar perquè el 50% dels individus es morin) amb la d'un compost molt tòxic com el cianur sòdic trobem que les dioxines són molt més tòxiques. En efecte, mentre que el LD50 del cianur sòdic és de 6,44 mg/kg en la rata, el de la dioxina més tòxica, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzoparadioxina, és de tan sols 0,022 mg/kg, gairebé 300 vegades més tòxica que el cianur. Però la LD50 tan sols mesura els efectes letals mentre que existeixen nombrosos altres efectes subletals. En aquest sentit, l'OMS va determinar el febrer del 1997 que aquesta dioxina era carcinogènica en humans. A part d'aquests efectes les dioxines provoquen afeccions cutànies conegudes com cloracne i afeccions internes com fibrosi del fetge, efectes neurològics, efectes psiquiàtrics i malformacions genètiques, entre d'altres. Un dels països on encara s'identifiquen més afeccions és el Vietnam, on els americans, durant la guerra, van emprar quantitats ingents d'*agent taronja*, una barreja defoliant que contenia dioxines com a impuresa. Un altre cas que va ser un dels primers en què es va detectar el cloracne provocat per les dioxines va ser a Sevilla, on una família sencera va resultar afectada en consumir oli d'oliva que s'havia emmagatzemat en garrafes que havien contingut dissolvents amb restes de dioxines. Un cas més famós i més recent va ser el del president d'Ucraïna, Víktor Iutchenko, que va ser emmetzinat amb dioxines i l'efecte de les quals sobre la pell de la seva cara eren ben evidents.

En les mostres reals que analitzem al laboratori sempre ens trobem una barreja dels diferents congèners de dioxines. A fi de facilitar els càlculs de la seva toxicitat s'han definit uns factors de toxicitat equivalent (I-TEF) basats en la toxicitat del compost més tòxic i que permet determinar un valor únic d'equivalents tòxics per cada mostra.

Les vies d'exposició dels humans a aquests compostos poden ser ocupacionals, accidentals, ambientals (inhalació, ingesta d'aliments, absorció dèrmica, ingesta de terra). Però de fet entre el 90 i el 98% de les dioxines que entren al cos humà provenen de l'alimentació. Per aquest motiu, el comitè científic pels aliments va recomanar que no se sobrepassés una ingesta tolerable per persona de 14 pg I-TEQ/kg/setmana. Malgrat això, la ingesta mitjana a la Unió Europea es troba entre els 1,2 i 1,4 pg I-TEG/kg/dia; així doncs, una considerable part de la població europea supera aquests nivells tolerables. Periòdicament hi ha incidents d'aliments contaminats per dioxines, entre els quals destaquen la crisi dels pollastres belgues, el 1999; el cas d'argiles caolinítics contaminades i el cas de clorur de colina d'Espanya. Ara parlarem amb una mica més de detall d'un parell de casos. El febrer-

març del 1998 es varen detectar nivells elevats de dioxines en llet de vaca a Alemanya. A partir d'aquí es va intentar veure d'on provenia aquesta contaminació i es va trobar que els pinsos tenien concentracions altes d'aquests compostos. Entrant una mica més en el detall, van veure que un dels seus components, una polpa de cítric que provenia del Brasil, estava contaminada. Però ni a la polpa ni a la pell es van trobar dioxines. De fet, la contaminació provenia d'un hidròxid càlcic, produït en una fàbrica de PVC que s'afegia a la polpa per rebaixar-ne l'acidesa. L'altre cas és el del clorur de colina, que també s'empra com a additiu per a pinsos. De fet, cal destacar que sovint els incidents que s'han relacionat amb les dioxines en aliments han estat causats per una contaminació dels pinsos. Va sorgir a Europa una alerta per contaminació per dioxines del clorur de colina. Aquest clorur de colina estava fabricat a Bèlgica i de seguit es va relacionar el cas amb l'anterior crisi dels pollastres belgues. No obstant això, aquest clorur de colina es portava a Espanya, on es barrejava amb closques d'ametlla, panotxes de blat de moro i serradures de pi. Un cop es van haver analitzat aquests diferents ingredients es va veure que el que estava contaminat no era el clorur de colina sinó les serradures de pi. De fet, la fusta havia estat tractada, per preservar-la, amb pentaclorofenol i evidentment en cap cas no era apta per a l'alimentació animal.

De fet, a causa de totes aquestes crisis s'ha de reconèixer que la Unió Europea ha fet un esforç molt important per legislar tant els aliments com els elements destinats a l'alimentació animal. En aquestes legislacions no tan sols es consideren les dioxines i furans sinó també els PCB similars a les dioxines. En aquestes regulacions també s'han inclòs uns nivells d'intervenció més baixos que els nivells màxims permesos i que ajuden a detectar més ràpidament possibles episodis de contaminació. Com hem vist en un inici, el Conveni d'Estocolm obliga els països signataris a fer un inventari de les seves fonts de dioxines. En aquest sentit, cal destacar que les cimenteres sovint coincideren residus i conjuntament amb les incineradores de residus sòlids urbans representen una part important d'aquestes fonts. De totes maneres, aquesta tasca de disminuir les emissions ha donat els seus fruits, ja que per exemple en els fangs de les depuradores s'ha observat una forta davallada de les concentracions de dioxines presents.

També us vull comentar algun altre aspecte que també es va parlar en el cas de la incineradora de la Comella. Basant-nos en la regulació alemanya, ja que no existeix normativa europea, s'ha determinat què s'ha de fer amb els sòls contaminats per dioxines. Per a sòls amb concentracions inferiors a 5 pg I-TEQ/g se'n pot fer qualsevol ús; entre 5 i 40 es pot fer qualsevol ús d'aquells sòls però se n'ha de controlar els productes agrícoles que s'hi produeixin; per sobre de 40 la utilització agrícola és limitada; per sobre de 100 s'ha d'eliminar aquest sòl depenent del seu ús (per exemple si és una zona d'esbarjo) i per sobre de 1000 pg el sòl s'ha d'eliminar independentment del seu ús. Per donar-ne un exemple, fa uns anys, a la incineradora de Montcada i Reixac, vàrem realitzar el control dels sòls al voltant d'aquesta planta, que era vella i contaminava bastant. En aquella zona, de totes maneres, també se sabia que els gitanos hi anaven a cremar cables per recuperar-ne el coure, i això és una activitat molt contaminant. A les zones impactades pel forn incinerador s'arribava a

concentracions d'uns 67 pg I-TEQ/g mentre que a les zones a prop d'on recuperaven el coure es podia arribar a concentracions superiors als 1.000 pg.

En el cas d'Andorra, sabem que la incineradora estava contaminant i es van estudiar els nivells de dioxines en sang de diferents grups de població. A causa, com ja hem vist, que la principal via d'entrada de dioxines en l'home és la de la ingesta d'aliments i que aquí Andorra no es consumien aliments produïts a la zona afectada no es va trobar gent especialment afectada per la incineradora. De totes maneres, sí que es va confirmar un resultat que ja estava en la literatura científica, que com més edat té una persona més contaminada està per dioxines, ja que durant tota la vida anem acumulant aquests contaminants ja que són persistents i bioacumulables. No es van trobar diferències entre dones i homes i tampoc relacionades amb el tabaquisme.

Voldria acabar comentant un aspecte en què estem treballant especialment des del laboratori del CSIC. El 1977 es va descobrir que les centrals incineradores de residus sòlids urbans generaven dioxines. El 1996 es va desenvolupar una legislació europea que obligava a realitzar una captació amb una sonda a la xemeneia de com a màxim durant 8 hores per controlar aquestes emissions de dioxines. Aquest temps de mostreig màxim, en comptes de basar-se tan sols en paràmetres científics, també hi van pesar consideracions com ara que la jornada laboral no s'havia d'excedir. El 2007 es va introduir una revisió d'aquesta legislació que eliminava l'obligació d'aquest límit de 8 hores. Per això, s'està treballant en el desenvolupament de captadors en continu de dioxines. Des del Laboratori estem treballant en aquest camp, ja que considerem que a causa de la diversitat de residus que es poden tractar en un centre incinerador de residus sòlids urbans, industrials o una cimentera les dues mesures puntuals de dioxines que exigeix la llei en cap cas no han de ser representatives de les emissions d'aquella instal·lació durant tot un any. El desenvolupament de captadors en continu permet d'obtenir aquesta representativitat i de garantir el bon funcionament de les diferents instal·lacions.