



**INFORME REFERENTE AL CONTROL DE DIOXINAS y PCBs SIMILARES A  
LAS DIOXINAS (No-Orto PCBs) EN MUESTRAS DE MOLUSCO BIVALVO  
PROCEDENTE DE VARIOS PUNTOS DEL LITORAL GALLEGO DURANTE  
EL PERIODO 2019-2020. COMPARACIÓN CON LOS NIVELES  
ENCONTRADOS DESDE EL AÑO 2010**

**UNIDAD DE ORGANOCORADOS**





## INTRODUCCIÓN

Los compuestos policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF) son denominados comúnmente dioxinas; son un grupo de 75 y 135 compuestos respectivamente, de los cuales sólo 17 (2,3,7,8 tetracloro sustituidos) entrañan un grave riesgo para el medioambiente y la salud humana. Con respecto a los policlorobifenilos (PCBs), de los 209 congéneres existentes, sólo 12 presentan propiedades toxicológicas similares a las dioxinas (DL-PCBs). 4 congéneres son no-orto PCBs (PCB 77, PCB 81, PCB 126 y PCB 169) y 8 son mono-orto PCBs (PCB105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 156, PCB 157, PCB 167 y PCB 189).

La principal forma de exposición humana a las dioxinas es la ingesta, principalmente de pescados y mariscos. Ese es el motivo por el cual en muchas zonas geográficas costeras, China, España, Italia, Francia, etc, se han establecido prohibiciones y advertencias con el fin de controlar la ingesta diaria de estas sustancias.

Cada congénere del grupo de dioxinas y PCBs similares a las dioxinas posee un nivel diferente de toxicidad. El concepto de factor de equivalencia tóxica (TEF) es muy consistente para evaluar las toxicidades de las mezclas de compuestos y facilitar la evaluación del riesgo y los controles reglamentarios. Dichos valores fueron revisados en un taller de expertos organizado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2005. Por lo tanto todos los resultados analíticos de estos compuestos se expresan en equivalentes tóxicos (TEQ), resultado de multiplicar la concentración de cada contaminante por su TEF.

Debido a la escasez de datos correspondientes a los PCBs similares a las dioxinas en alimentos anterior al año 2001, no se han establecido unos contenidos máximos de estos compuestos hasta el año 2006, Reglamento (CE) N° 1881/2006 de la Comisión de 19 de diciembre de 2006 por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos





alimenticios. Este reglamento ha sido modificado por el actual Reglamento Nº 1259/2011 de la Comisión de 2 de diciembre de 2011 por el que se rebaja el contenido máximo de las dioxinas y PCBs similares a las dioxinas en los productos de la pesca y productos derivados.

El Instituto Tecnolóxico para o Control do Medio Mariño de Galicia (INTECMAR) como entidad responsable del seguimiento y control de las zonas de producción de los recursos marinos para el desarrollo de la actividad marisquera y acuicultura de la Comunidad Autónoma de Galicia, implantó y optimizó las técnicas de extracción necesarias para el análisis de dioxinas, furanos y PCBs similares a las dioxinas.

El establecimiento de la red de muestreo para el análisis de dioxinas, furanos y no-orto PCBs se hizo en base a los datos disponibles en el CCMM (Centro Control del Medio Marino de Galicia) e INTECMAR sobre los compuestos organoclorados, principalmente PCBs indicadores, recomendados por el ICES (Consejo Internacional para las Exploraciones Marinas) y parte de ellos regulados en el nuevo Reglamento (EU) Nº 1259/2011. Puesto que la principal fuente de estos compuestos en el medio es la antropogénica, los puntos muestreados están próximos a centros urbanos e industriales.

Debido a la alta especialización, tanto a nivel técnico como instrumental, requerida para el análisis cromatográfico de dioxinas, furanos y PCBs similares a dioxinas, en el INTECMAR sólo se realiza la etapa de preparación y extracción de la muestra. La determinación analítica de las muestras se realiza hasta el 2017, en la Unidad de Técnicas Cromatográficas de los Servizos de Apoio á Investigación (SAI), Universidade da Coruña, y en los años 2019 y 2020, en el Laboratorio de Dioxinas del Departamento de Química Ambiental del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) del CSIC de Barcelona. **ANALITOS**

Se han determinado los 17 congéneres 2, 3, 7, 8 cloro sustituidos (7 dioxinas y 10 furanos), y 3 congéneres no-orto (PCBs, 77, 126 y 169).





## MUESTRAS AÑOS 2019 y 2020

### -Muestras 2019

- 5 muestras de mejillón: 3 correspondientes a mejillón de roca procedentes de Barallobre (Ría de Ferrol), Pasaxe (Ría de A Coruña), Lourizán (Ría de Pontevedra); 2 muestras de mejillón de batea, procedentes de los polígonos Cangas D y Vigo A (Ría de Vigo).
- 1 muestra de Berberecho de Pobra (Ría de Arousa)

### -Muestras 2020

- 5 muestras de mejillón: 3 correspondientes a mejillón de roca procedentes de Barallobre (Ría de Ferrol), Pasaxe (Ría de A Coruña), Lourizán (Ría de Pontevedra); 2 muestras de mejillón de batea, procedentes de los polígonos Cangas D y Vigo A (Ría de Vigo).
- 1 muestra de berberecho procedente de Anllóns (Ría de Corme-Laxe)

### -Muestras de comparación

- Mejillón de roca, batea y molusco infaunal recogidas durante el período 2010-2017.

Estas muestras pertenecían a la red de control del INTECMAR.

## METODOLOGÍA

El análisis se realiza sobre muestras liofilizadas y trituradas procedentes de un homogeneizado de 30 individuos. En los casos del mejillón de roca y berberecho es un homogeneizado de tallas, en el caso del mejillón de batea es un homogeneizado de profundidades en la cuerda (1, 5 y 10 m).

La extracción se realiza mediante la técnica de Dispersión de Matriz en Fase Sólida (DMFS), dónde la muestra liofilizada es homogeneizada en un soporte de sílica neutra, previa adición de los patrones marcados  $^{13}\text{C}$  para el cálculo





posterior de los factores de respuesta y recuperaciones. El extracto se obtiene eluyendo con 400 mL de la mezcla hexano-acetona (1:1).

El extracto se purifica mediante una columna que contiene sílica neutra y sílica modificada con ácido sulfúrico (44%), se eluye con 100 mL de hexano.

La separación de las dioxinas, furanos y no-orto PCBs del resto de compuestos organoclorados se realiza en columna de florisil. Dicha fracción se recoge con 250 mL de diclorometano.

El extracto de las muestras se concentra a sequedad bajo corriente de nitrógeno a 60 °C y se envía a los Servicios de Apoyo á Investigación da Universidade da Coruña (del año 2010 al 2017) y al Laboratorio de Dioxinas del CSIC en Barcelona (años 2019 y 2020) donde es conservado a -20°C hasta el momento de su análisis. Previamente a su determinación, a las muestras se les adicionan los patrones de inyección EPA 1613 ISS y P48-RS. El análisis cromatográfico se realiza mediante la técnica de dilución isotópica cumpliendo todas las especificaciones del método 1613 de la EPA. Se utiliza un cromatógrafo de gases de alta resolución acoplado a un espectrómetro de masa de alta resolución.

Los compuestos se identifican específicamente por la señal de los iones moleculares M y M+2 o M+4 del isómero nativo y el correspondiente marcado con carbono 13, por la relación isotópica correcta y por los tiempos de retención cromatográficos.

La calibración se realiza a una resolución 10.000 siguiendo el método de la EPA 1613. También es necesario determinar la linealidad y las rectas de calibrado para cada uno de los isómeros tóxicos, a partir de los cuales se obtienen los factores de respuesta relativos. Para ello se utilizan las disoluciones de calibrado suministradas por Wellington Laboratories (Canadá), EPA 1613 CSL-CS5 y WM48 CS1-CS6 en el caso de dioxinas.





## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las tablas adjuntas se muestran las concentraciones de algunos de los 17 compuestos policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos analizados, así como de los 3 no-orto PCBs (PCB-77, PCB-126 y PCB-169) correspondientes a los últimos 10 años. En dicha tabla también se muestran los sumatorios de las concentraciones de los policlorodibenzodioxinas y furanos, y no-orto policlorobifenilos (Total PCDD/Fs y Total no-orto PCBs) correspondientes a las muestras analizadas expresadas en WHO-TEQ pg/g con respecto al peso fresco de vianda.

El **WHO-TEQ (pg/g)** es el equivalente tóxico calculado según la Organización Mundial de la Salud que resulta de multiplicar la concentración de cada compuesto por su **WHO-TEF** (Factor de Equivalencia Tóxico). Las siglas **TCDF** y **TCDD** corresponden a los tetraclorodibenzofuranos y tetraclorodibenzodioxinas respectivamente, **PeCDF** y **PeCDD** a los pentaclorodibenzofuranos y pentaclorodibenzodioxinas, **HxCDF** a los hexaclorodibenzofuranos y por último **OCDD** a los octaclorodibenzodioxinas.

### Concentración de dioxinas y furanos (PCDD/F) y no-orto policlorobifenilos (no-orto PCBs) durante los años 2019 y 2020

Con respecto a la legislación, todas las muestras estudiadas **cumplen** el Reglamento (UE) N° 1259/2011, en el cual se fijan los contenidos máximos en la carne de pescado y productos de la pesca para la suma de dioxinas en 3,5 pg TEQ PCDD/F-WHO/g peso fresco y para la suma de dioxinas y PCB similares a las dioxinas en 6,5 pg TEQ PCDD/F-PCB-WHO/g peso fresco.

Con respecto al sumatorio de las concentraciones de PCDD/Fs (total PCDD/Fs), durante el período 2019-2020, en las tablas adjuntas se observa que las muestras procedentes del año 2020 presentaban valores más elevados que las muestras recogidas en 2019. Durante el año 2019, los mejillones procedentes de Barallobre (Ría de Ferrol) y Pasaxe (Ría de A Coruña) tenían las mayores concentraciones, valores rondando los 0.30





WHO-TEQ pg/g peso fresco. Las muestras de mejillón de Lourizán, Cangas D y el berberecho de Pobra, con los valores más bajos, presentaban unos niveles alrededor de 0.10 WHO-TEQ pg/g peso fresco. Por lo general durante el año 2020, las muestras analizadas tenían unas concentraciones muy similares que rondaban 0.50 WHO-TEQ pg/g peso fresco, salvo en el caso de las muestras de mejillón procedentes de Lourizán y de Cangas D, que presentaban unos valores más bajos, 0.17 y 0.11 WHO-TEQ pg/g peso fresco, respectivamente.

Con respecto a los congéneres no-orto PCBs, las muestras del año 2020 también presentaban, por lo general, valores mayores a las del año 2019. Durante el período 2019-2020, las muestras de mejillón de roca procedentes de Barallobre y Pasaxe tenían la mayor carga del sumatorio de no-orto PCBs. Las muestras de berberecho, por el contrario, contenían niveles inferiores a las muestras de mejillón. Este perfil también se encontraba en los niveles de los PCBs indicadores realizados en la red de monitoring del INTECMAR (datos no aportados).

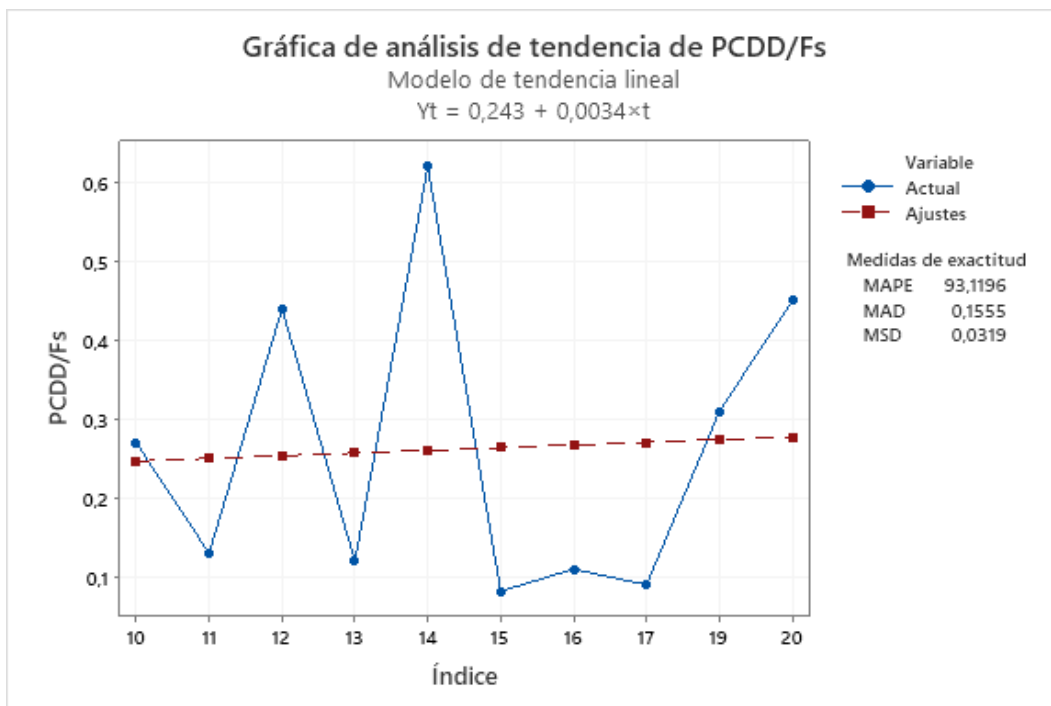
Las muestras de molusco infaunal analizadas presentan valores muy bajos, tanto de dioxinas y furanos como de los congéneres mono-orto PCBs, aunque las procedentes de las zonas más pobladas son las poseen los niveles más elevados.

#### Tendencias temporales de dioxinas y furanos (PCDD/F) y no-orto policloro bifenilos (no-orto PCBs). Años 2010-2020

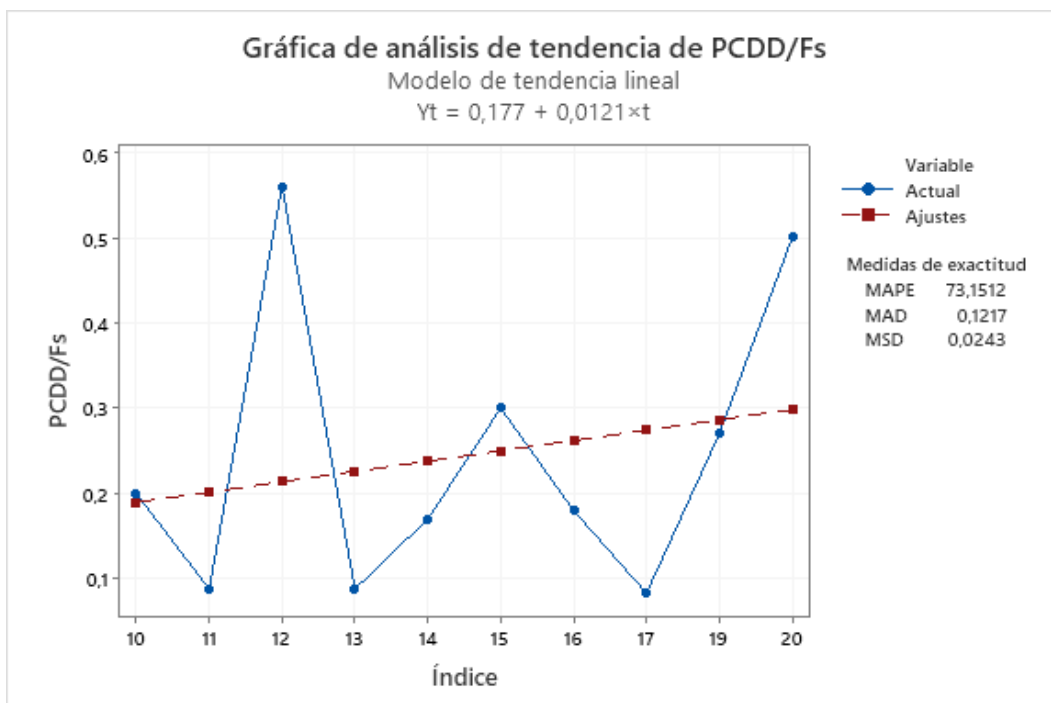
Las gráficas de Análisis de Tendencias evidencian una clara bajada de las dioxinas y furanos totales a lo largo del período 2010-2020 para las muestras procedentes de Cangas D, una estabilización en el caso de las muestras de Lourizán y Barallobre y un ligera subida para las muestras de Pasaxe y Vigo A.

Con respecto a los congéneres no-orto PCBs, se observa un importante descenso en las muestras de Lourizán, Vigo A y Cangas D y una estabilización en las muestras de roca de Barallobre y Pasaxe.





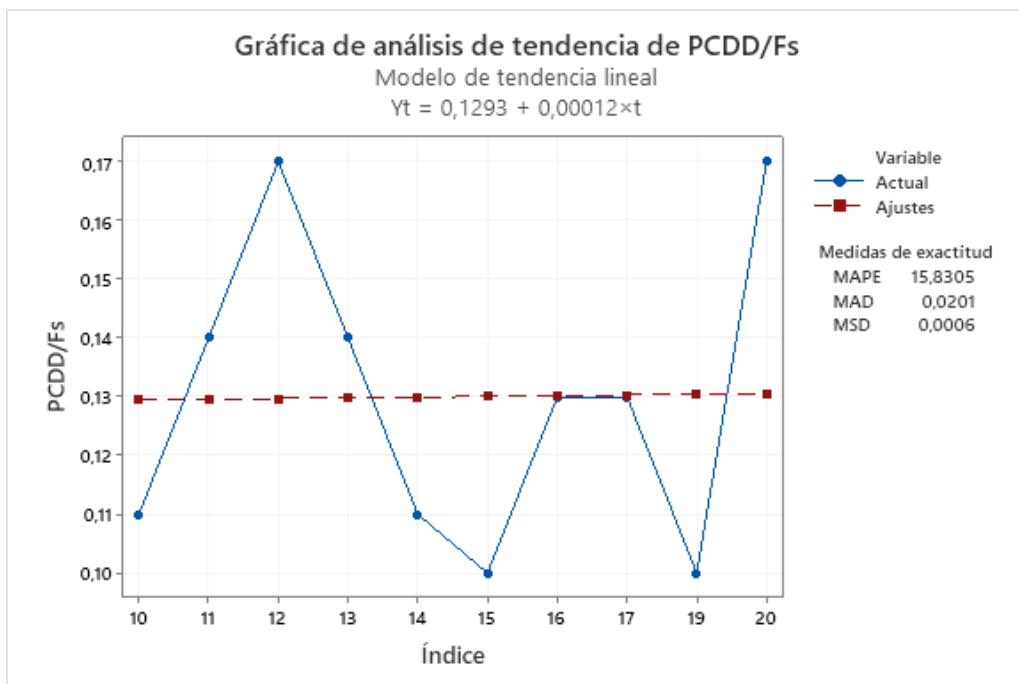
Análisis de tendencias de las concentraciones de dioxinas y furanos durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en Barallobre.



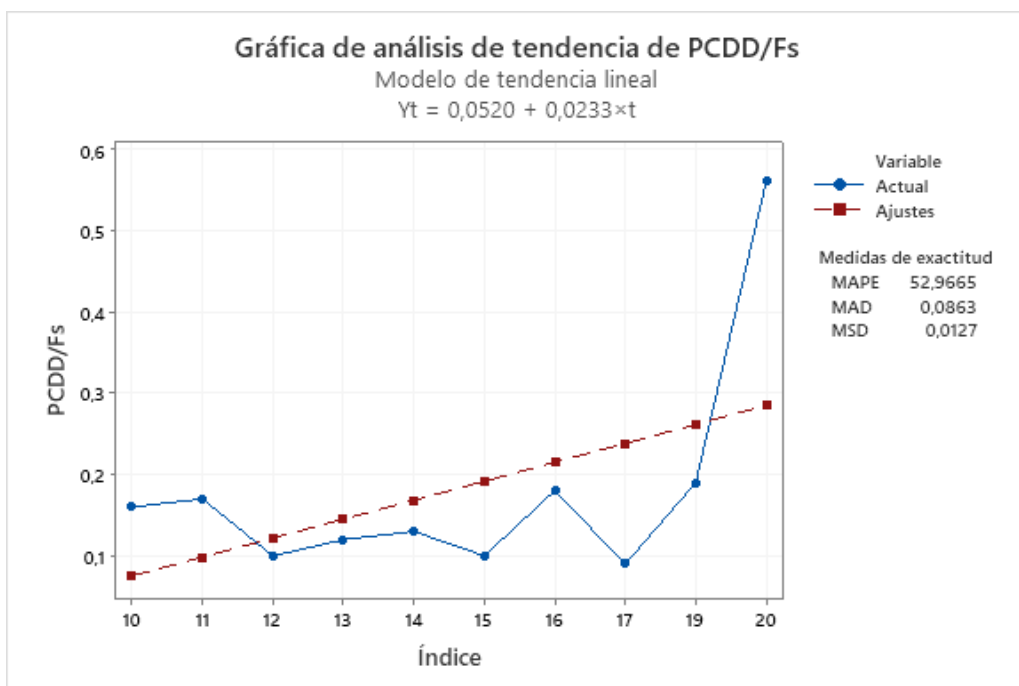
Análisis de tendencias de las concentraciones de dioxinas y furanos durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en Pasaxe





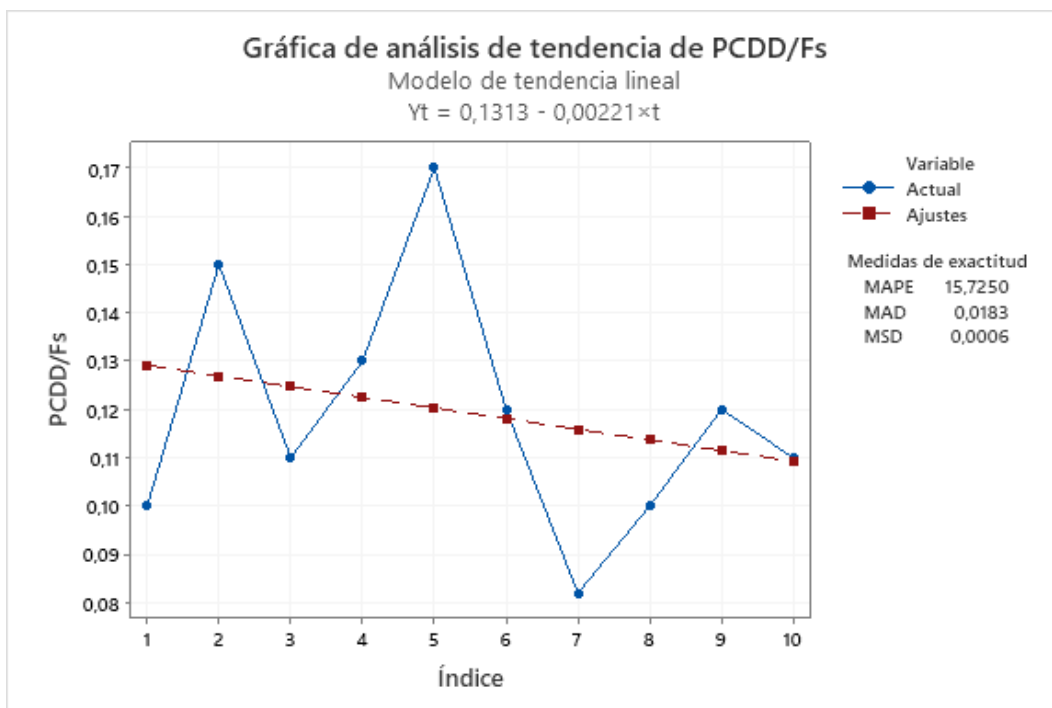


Análisis de tendencias de las concentraciones de dioxinas y furanos durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en Lourizán.

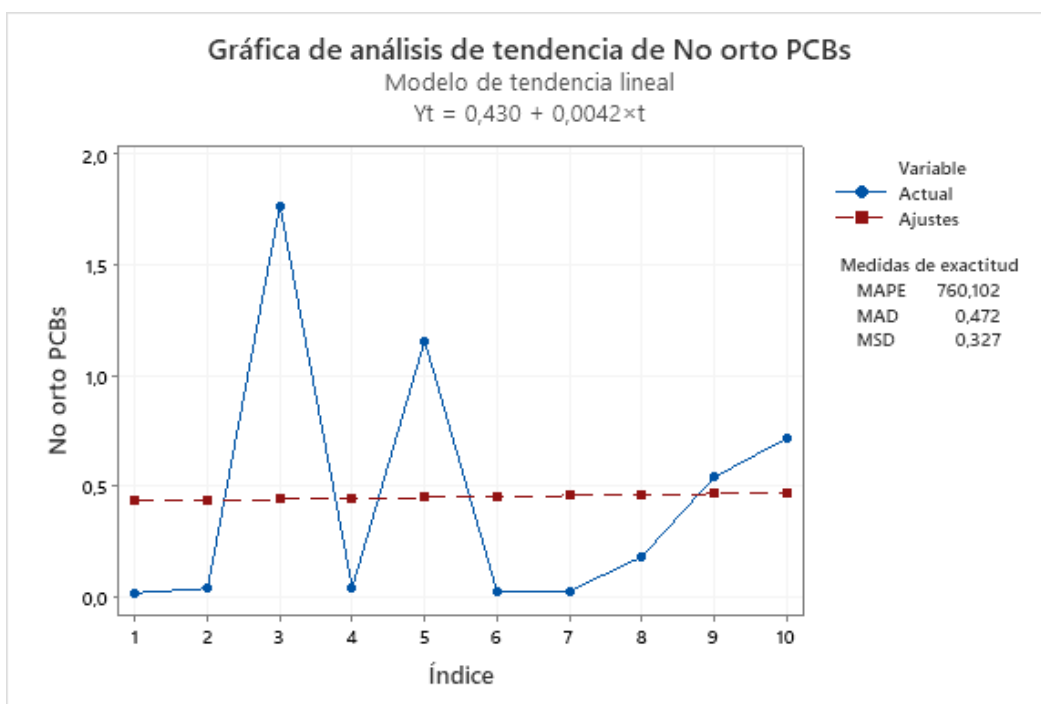


Análisis de tendencias de las concentraciones de dioxinas y furanos durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en el polígono Vigo A.

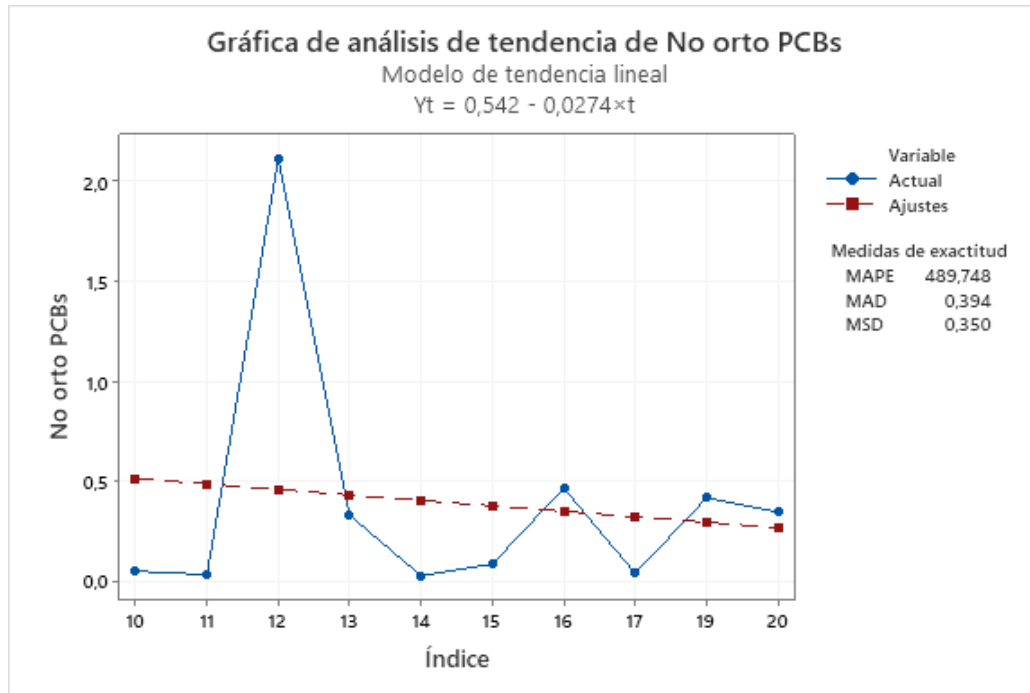




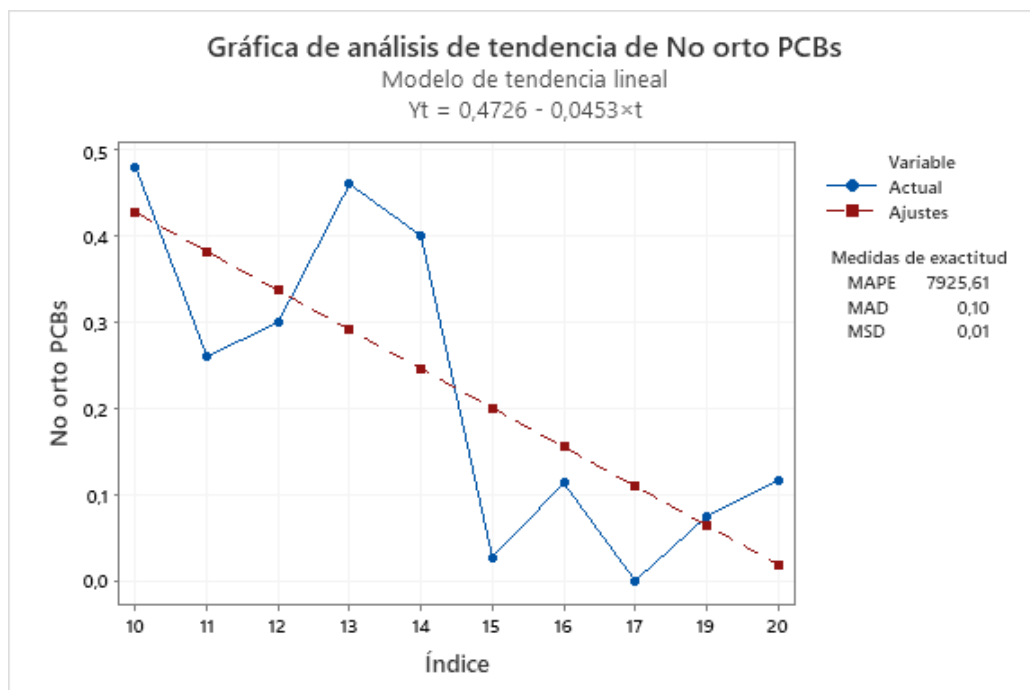
Análisis de tendencias de las concentraciones de dioxinas y furanos durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en el polígono Cangas D.



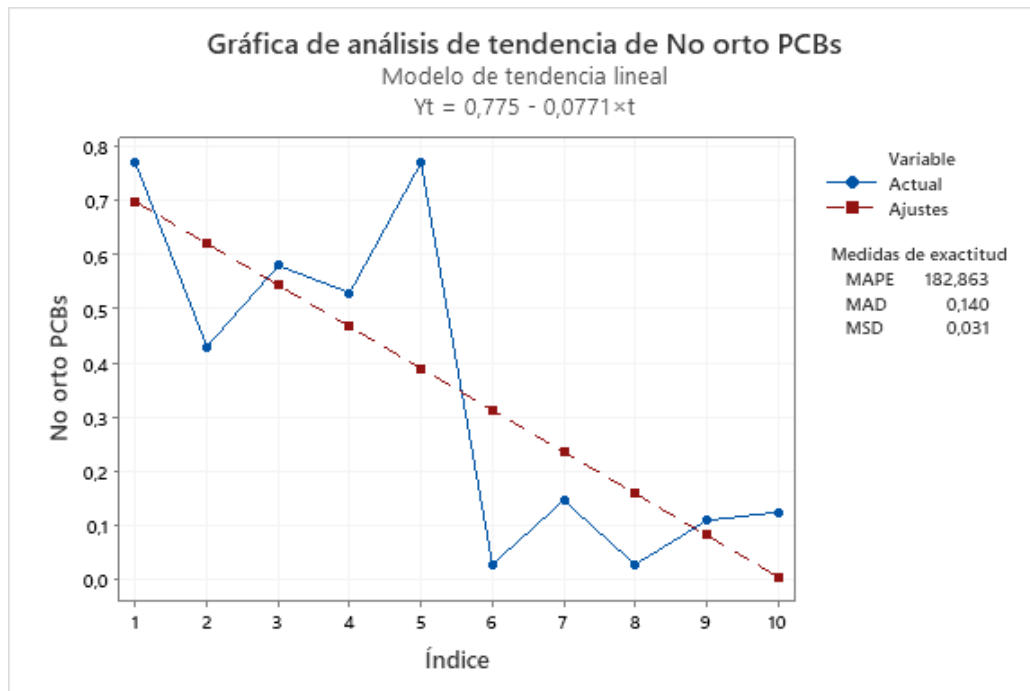
Análisis de tendencias de las concentraciones de no-orto PCBs durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en Barallobre.



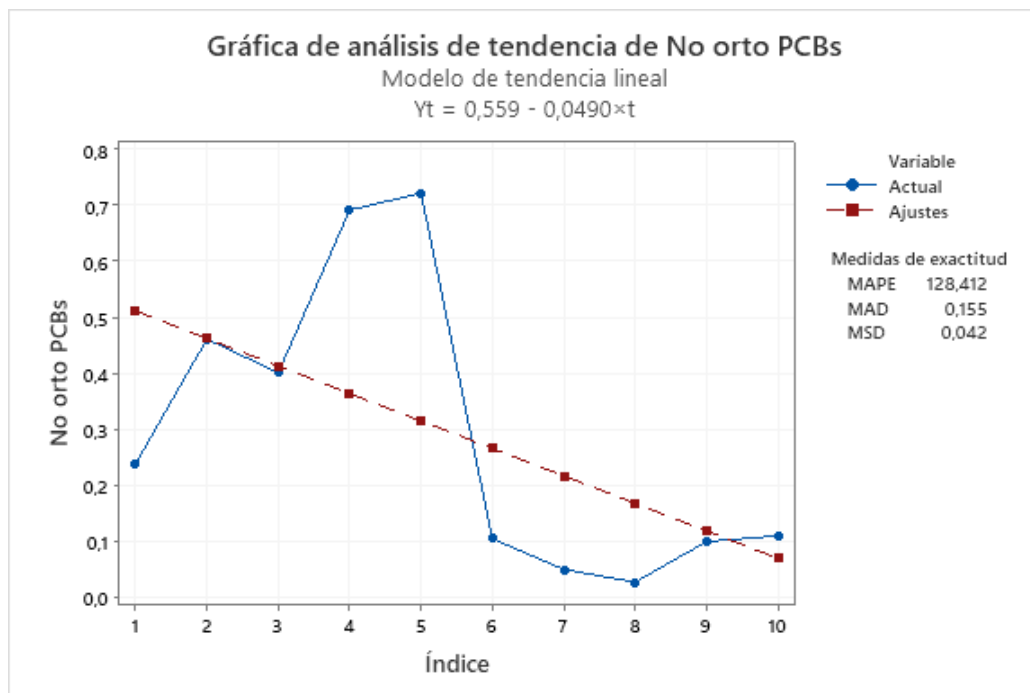
Análisis de tendencias de las concentraciones de no-orto PCBs durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en Pasaxe.



Análisis de tendencias de las concentraciones de no-orto PCBs durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en Lourizán.



Análisis de tendencias de las concentraciones de no-orto PCBs durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en el polígono Vigo A



Análisis de tendencias de las concentraciones de no-orto PCBs durante el periodo 2010-2020 para las muestras recogidas en el polígono Cangas D.





### Distribución espacial de dioxinas y furanos (PCDD/F) y no-orto policloro bifenilos (no-orto PCBs). Años 2010-2020

En relación a las dioxinas y furanos, los niveles más elevados se encontraban en las Rías de Ferrol y A Coruña, por ser estos contaminantes derivados de la actividad antrópica. Este perfil es paralelo al de los PCBs indicadores analizados en la red de monitoring del INTECMAR (datos no mostrados en este informe).

A simple vista no se observa una gran diferencia entre la acumulación de las dioxinas y furanos en mejillón salvaje y en mejillón cultivado en batea, a diferencia de lo que ocurre con los PCBs indicadores.

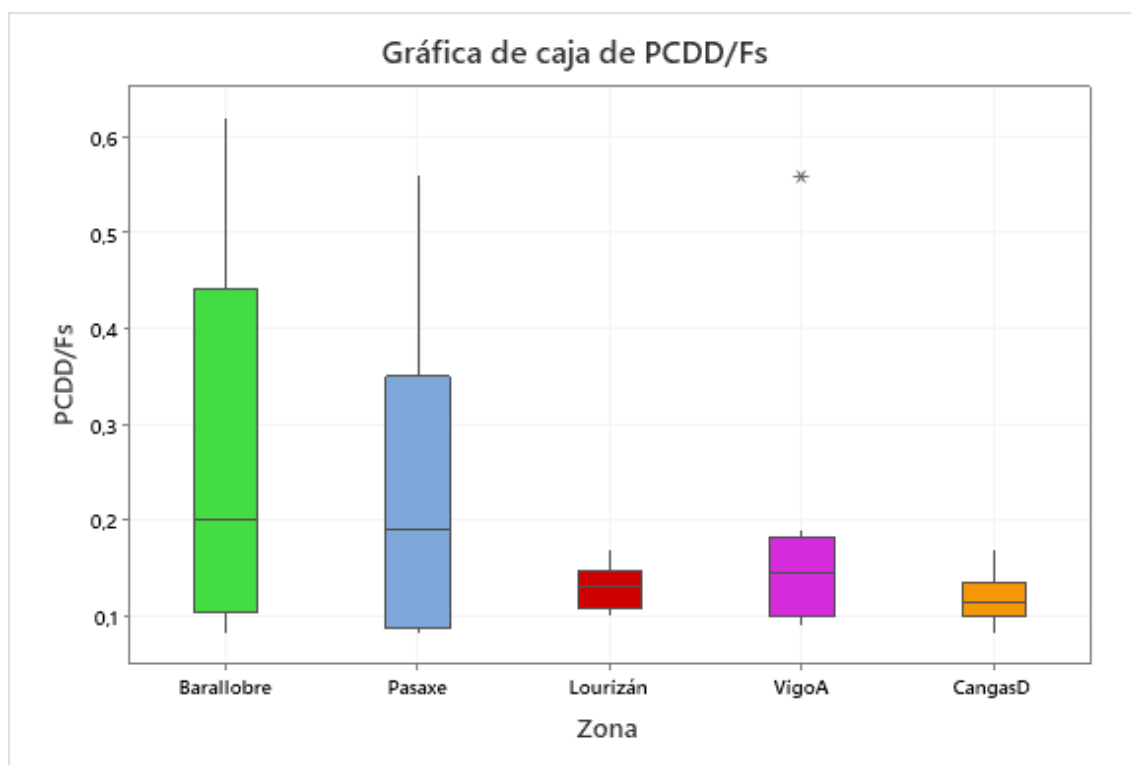


Diagrama de barras de los niveles de dioxinas y furanos para los 5 puntos estudiados expresados en WHO-TEQ pg/g peso fresco, media años 2010-2020. Límite legal 3,5 pg/g WHO-TEQ peso en fresco

En el caso de los congéneres no-orto PCBs existe una gran similitud entre los valores encontrados para los cinco puntos estudiados. Muchos de estos compuestos se generan como subproductos en los procesos de incineración.



Tampoco en este caso existe una diferencia significativa entre los niveles de los congéneres no-orto PCBs alcanzados en mejillón de roca y batea.

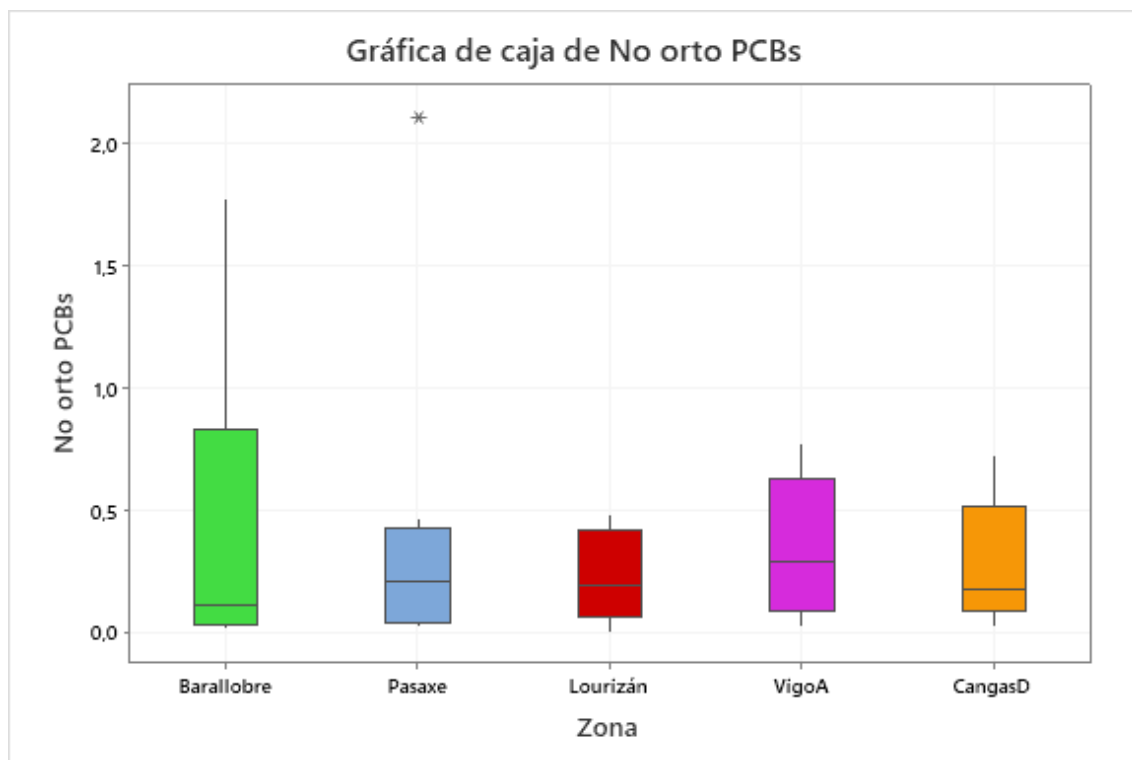


Diagrama de barras de los niveles de no-orto PCBs para los 5 puntos estudiados expresados en WHO-TEQ pg/g peso fresco, media años 2010-2020. Límite legal (suma de PCDD/Fs y PCBs similares a las dioxinas) 6,5 pg/g WHO-TEQ peso en fresco

Vilaxoán, 25 de enero de 2022

Dra. Nieves Carro Mariño  
Jefe Unidad de Organoclorados