



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

POLICLORO DIBENZO-*p*- DIOXINAS Y POLICLORO DIBENZOFURANOS (PCDD/PCDF)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

i.manciulea@unitbv.ro, lucia.d@unitbv.ro



INTRODUCCIÓN

Las policloro dibenzo-p-dioxinas y los policloro dibenzofuranos (PCDD/PCDF) son un grupo de compuestos orgánicos peligrosos, emitidos principalmente por fuentes antropogénicas, que tienen efectos negativos sobre la salud humana. PCDD/PCDF (dioxinas/furanos), no se producen comercialmente, son subproductos resultantes de la producción de otros productos químicos y no tienen uso conocido. Nunca se han producido de forma intencionada (a excepción de las sustancias puras utilizadas como referencias en la investigación analítica y toxicológica, y nunca han servido a ningún propósito útil.) Las dioxinas/furanos se forman como subproductos no deseados en muchos procesos industriales y de combustión formados en el medio ambiente, por incendios forestales/erupciones volcánicas, y también por procesos catalizados enzimáticamente. La formación natural es generalmente de menor importancia, en comparación con la formación antropogénica. Dioxinas/furanos pueden ser liberados en el medio ambiente a través de la producción de plaguicidas y otros. Dioxinas/furanos se han detectado en las emisiones de la incineración del carbón, de la turba, de la madera tratados con PCF, residuos hospitalarios, residuos municipales, desechos de pesticidas, residuos peligrosos, etc. Humo de cigarrillos, algunos hogares los sistemas de alimentación y el escape de los vehículos que utilizan gasolinas con plomo/sin plomo, así como los combustibles diesel, también producen pequeñas cantidades de dioxinas/furanos. (EPA, 2013, Dopico et al., 2015). Las fuentes primarias de contaminación ambiental con dioxinas/furanos en el pasado fueron la producción y uso de productos químicos orgánicos que contienen cloro, pesticidas, en procesos de alta temperatura como los de la industria metalúrgica, la incineración de residuos, la calefacción doméstica y otros procesos de producción de energía. Los factores favorables para la formación de dioxinas/furanos son las altas temperaturas, los medios alcalinos, la presencia tanto de luz ultravioleta como de radicales en el proceso químico

(Fiedler, 2007). Una fuente importante de dioxinas/furanos fue la producción de pentaclorofenol y el proceso de blanqueo en la industria de pulpa y papel. Hoy en día, los cambios en los procesos industriales determinaron una reducción de la concentración de dioxinas/furanos en los productos. Mientras que en el pasado la industria química y la industria papelera eran las principales fuentes de formación de dioxinas y furanos y de muchos sitios contaminados, la contaminación actual de dioxinas/furanos se correlaciona con los procesos térmicos (Booth et al. 2013). Las dioxinas/furanos también se encuentran en los residuos sólidos de cualquier proceso de combustión, tales como cenizas, escorias y cenizas volantes. Con una tecnología avanzada y un mejor agotamiento de las cenizas y la escoria, las concentraciones de dioxinas/furanos en el medio ambiente han disminuido. Dado que la formación de dioxinas/furanos depende de fuentes antropogénicas, el desarrollo de la industria química entre 1920-1970 determinó el aumento de emisiones de dioxinas/furanos y niveles de concentración en el aire, los suelos y el agua correlacionados con el desconocimiento de los efectos negativos de estos compuestos en la vida organismos (Hites, 2010). La falta de control y procedimientos de emergencia en las plantas industriales de la época se asociaron con accidentes en diferentes partes del mundo y efectos ambientales catastróficos (Seveso, Italia), dioxinas/furanos también estar presentes en los conflictos armados (Agente naranja en la guerra de Vietnam). Después de 1970, debido a una legislación más estricta ya la introducción de tecnologías industriales verdes más eficientes, se ha registrado una reducción en los niveles de emisiones y contaminación de dioxinas y furanos de fuentes industriales (Kulkarni et al., 2008). En la actualidad, el mecanismo principal en la formación de dioxinas y furanos se considera "síntesis de novo", que consiste en la degradación oxidativa y la transformación de los polímeros/estructuras de carbono macromoleculares en compuestos aromáticos. Las dioxinas/furanos resultantes de la síntesis de novo permanecerán parcialmente en la fase sólida y la otra parte se desorberá a la fase gaseosa y se transportará por el flujo de gas de escape. En la actualidad,

las emisiones procedentes de fuentes no industriales (como la calefacción residencial y la quema residencial de residuos) permanecieron más o menos constantes, representando la principal fuente de proliferación de dioxinas/furanos (Booth et al., 2013, Dopico et al., 2015). La producción mundial anual de dioxinas/furanos es de 17.226 kg. Del total de emisiones anuales de dioxinas a la atmósfera, sólo quedan 9 kg (3%) en el aire, el resto (57%) se deposita en áreas terrestres (163 kg) y el resto 40% (354 kg/año) es absorbido por las aguas oceánicas (Morales et al., 2014). El continente europeo es uno de los principales productores de dioxinas en todo el mundo. Las emisiones proceden tanto de actividades industriales como de procesos de quema no industriales, y la concentración ambiental varía dependiendo del clima, las actividades residenciales y el grado de desarrollo y conciencia social de los habitantes de los respectivos países (Dopico et. al., 2015). Las dioxinas/furanos y compuestos relacionados suelen liberarse en concentraciones relativamente bajas (por ejemplo, partes por trillón o partes por cuatrillón), pero debido a que son muy persistentes, permanecen en el medio ambiente y pueden acumularse en los tejidos de los animales (EPA, 2013) .

ESTRUCTURA QUÍMICA DE DIOXINAS Y FURANOS

Las dioxinas/furanos son un grupo de hidrocarburos aromáticos, con propiedades químicas y físicas similares, formadas por una estructura de triple anillo de dos anillos de benceno interconectados por un tercer anillo oxigenado. Dependiendo de su configuración estructural, especialmente las posiciones en las que pueden unirse átomos de cloro, pueden formarse diferentes formas y congéneres de dioxinas/furanos. Teóricamente son posibles 75 congéneres de dioxinas y 135 furanos, con propiedades físicas y químicas determinadas por el número de átomos de cloro y sus posiciones en el núcleo molecular. La toxicidad de las dioxinas/furanos está controlada por la presencia de átomos de cloro en las posiciones 2, 3, 7 y 8 de los diferentes congéneres. Existen 7 dioxinas y 10 furanos con el patrón del compuesto 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de determinadas dioxinas y furanos

	TEF	P_L Pa	S mg/m ³ (ng/L)	log K_{ow}	H (Pa m ³ / mol)	log K_{oa}
1-CDD	0	0.075	417	4.75	6.288	7.34
2,3,7,8-TCDD	1	1.18×10^{-4}	0.0193	6.80	3.337	9.67
OCDD	0.001	9.53×10^{-7}	0.000074	8.20	0.684	11.8
2,8-CDF	0	1.46×10^{-2}	14.5	5.44	6.377	8.03
2,3,4,7,8-PCDF	0.5	1.72×10^{-5}	0.236	6.5	0.505	10.2
OCDF	0.001	1.01×10^{-7}	0.00116	8.00	0.191	12.1

Presión de líquido subenfriado (P_L), solubilidad en agua (S), coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}), constante de ley de Henry (H), coeficiente de partición octanol/aire (K_{oa} de Mackay et al., 1991 determinado a 25 °C).

Las dioxinas/furanos se caracterizan por su lipofilicidad, semi-volatilidad y resistencia a la degradación química y bioquímica. Se descubrió que la fotodegradación de dioxinas/furanos unidos a partículas en el aire era despreciable y predisponía a una larga persistencia ambiental y al transporte a largo alcance (TLA). También son capaces de bioconcentrar y biomagnificar en condiciones ambientales típicas, y potencialmente alcanzar toxicológicamente concentraciones (WHO, 2010). La tetra-octa PCDD tiene menores presiones de vapor que los PCBs y por lo tanto no se espera que se sometan a TLA en la misma medida, pero hay evidencia de deposición en los suelos árticos y sedimentos (AMAP, 2014). La toxicidad de las dioxinas/furanos puede expresarse en diferentes formas (N-TEQ, I-TEQ y WHO-TEQ) dependiendo de los Factores de Equivalencia de Toxicidad (TEF) utilizados para su estimación (EPA, 2013). Con el fin de comparar la toxicidad de las mezclas de dioxinas/furanos, se han asignado los Factores Internacionales de Equivalencia de Toxicidad (TEF) a las dioxinas/furanos individuales, basándose en una comparación de la toxicidad con la 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina (2,3,7,8-TCDD), si una dioxina/furano demuestra ser una décima parte de la toxicidad de 2,3,7,8-TCDD en pruebas en animales, tendrá un valor TEF 0.1. Tienden a sobrestimar la toxicidad de las mezclas. Las dioxinas/furanos suelen liberarse

en concentraciones relativamente bajas (por ejemplo, partes por trillón o partes por cuatrillón), pero debido a que son muy persistentes, permanecen en el medio ambiente y pueden acumularse en los tejidos de los animales (Dopico et al., 2015) .

PERSISTENCIA DE DIOXINAS/FURANOS EN AIRE, AGUA, SUELO Y SEDIMENTACIÓN

La baja presión de vapor, la baja solubilidad en agua y la fuerte capacidad de adherirse a las partículas, garantizan la inmovilidad de las dioxinas/furanos en los suelos y sedimentos y acumulación en tejido que contiene grasa (EPA, 2013). Las dioxinas/furanos procedentes de "fuentes primarias" (formadas en procesos industriales o de combustión) se transfieren y penetran en el medio ambiente. Dioxinas/furanos de "fuentes secundarias" (reservorios ambientales) ya están presentes en el medio ambiente, o como productos químicos en vertederos, vertederos, suelos contaminados y sedimentos (Fiedler, 2007, Dopico et al., 2015). Persistente y lipofílica, una vez que las dioxinas/furanos penetren en el medio ambiente y en los organismos vivos, permanecerán durante mucho tiempo, como muchos otros compuestos aromáticos halogenados (Booth et al., 2013). La adsorción de dioxinas/furanos al carbono orgánico en los suelos y las partículas de sedimentos determinan su movilización, por lixiviación, en capas más profundas de suelos y aguas subterráneas o de escorrentía de la capa superficial del suelo hacia el medio ambiente. Durante la degradación fotoquímica, la vida media de dioxinas/furanos en el suelo es de 10-12 años. Las dioxinas/furanos altamente clorados son más resistentes a la degradación en comparación con aquellos con pocos átomos de cloro. El aire es un compartimento significativo para la distribución ambiental de dioxinas/furanos que pueden estar unidos a partículas, mientras que el resto estará en fase gaseosa y puede estar sujeto a TLA hasta miles de kilómetros. El monitoreo de las concentraciones de aire ambiente representa una importante fuente de información sobre la evolución

de los contaminantes, la localización, las variables meteorológicas, los mecanismos de transporte, deposición y dispersión (EPA, 2013; Gunes, 2014). La concentración de dioxinas/furanos en el aire ambiente es mayor durante los meses de invierno (AMAP, 2014). En la fase particulada, estos procesos son de menor importancia y el intervalo de transporte de la fase en partículas dependerá principalmente del tamaño de partícula. Las dioxinas/furanos son extremadamente resistentes a la oxidación química y a la hidrólisis, y estos procesos no son significativos en el medio acuático. La fotodegradación y la transformación microbiana son las rutas de degradación más importantes en aguas superficiales y sedimentos (Onofrio et al., 2011). Para la fracción de dioxinas/furanos que se deposita o absorbe en los suelos y aguas, los niveles de concentración más bajos se encuentran en el Antártico y Oceanía, mientras que Europa presenta las concentraciones más altas en los suelos. Por otra parte, el norte del Océano Pacífico y el Mar Mediterráneo muestran los niveles más altos de dioxinas en el agua (Booth et al., 2013).

BIOACUMULACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS

Las emisiones de dioxinas/furanos al aire, de incineración inadecuada y de sitios de desechos, suelos contaminados y sedimentos acuáticos, determinan su bioacumulación y bioconcentración a través de cadenas alimentarias. Las dioxinas/furanos clorados superiores y los congéneres con posiciones específicas de cloración persisten en el medio ambiente y muestran una mayor bioacumulación (Booth et al., 2013). Las dioxinas/furanos tienen baja solubilidad en agua y alta solubilidad en grasa, lo que puede conducir a concentraciones más altas en alimentos grasos, como productos lácteos, algunos pescados, carne y mariscos. La mayoría de la exposición humana es a través de la ingestión de alimentos contaminados, y estos compuestos persisten en el tejido graso, con vidas medias en seres humanos de más de 7 años (WHO, 2010; EPA, 2013). Las propiedades fisicoquímicas de las dioxinas/furanos y sus metabolitos permiten que estos compuestos sean

absorbidos fácilmente por los organismos vivos. Las tasas de acumulación en los organismos vivos varían con la especie, la duración de la exposición, la concentración de dioxinas/furanos y las condiciones ambientales. La alta retención de dioxinas/furanos y sus metabolitos, implica que pueden producirse efectos tóxicos en organismos distantes espacialmente y temporalmente de la liberación original (Ding et al., 2013), la vida media en animales es de alrededor de 1 año en monos y 7-10 años en humanos. Los niveles de dioxinas en los huevos de las aves, expresados en TEQ, disminuyeron de 3,3 ng/g de lípidos a alrededor de 1 ng/g entre 1969 y 1990, observándose la misma tendencia para los arenques.

EXPOSICION A DIOXINAS/FURANOS

En la actualidad, la principal fuente de exposición a dioxinas/furanos en el entorno general, parece ser la redistribución de compuestos previamente introducidos. Las dioxinas/furanos se encuentran hoy en casi todos los compartimentos del ecosistema global, al menos en trazas. Están presentes en el suelo, los sedimentos y el aire. Excluyendo las exposiciones ocupacionales o accidentales, la mayor parte de la exposición humana a las dioxinas/furanos ocurre a través de la dieta, siendo los alimentos de origen animal la principal fuente, ya que son persistentes en el medio ambiente y se acumulan en la grasa animal (Dopico et al 2015). La exposición humana pasada y presente a las dioxinas/furanos resulta principalmente de su transferencia a lo largo de la vía: emisiones atmosféricas → aire → deposición → cadena alimentaria terrestre/acuática → dieta humana. Los datos de las encuestas sobre alimentos en los países industrializados indican una ingesta diaria de dioxinas/furanos de 50-200 pg y para un adulto de 60 kg (WHO, 2010). Estudios recientes de países que comenzaron a implementar medidas para reducir las emisiones de dioxinas/furanos muestran la disminución de los niveles de dioxinas/furanos en los alimentos y, en consecuencia, una menor ingesta dietética de estos compuestos en los últimos 10 años, que refleja la historia de consumo (Srogi,

2006). La leche materna representa la matriz más útil para evaluar las tendencias temporales de dioxinas/furanos y otros COPs. Los factores que afectan al contenido de dioxinas/furanos de la leche materna son la edad de las madres, la duración de la lactancia materna y el contenido de grasa de la leche. Estudios de 21 países establecieron que la población está expuesta principalmente a dioxinas/furanos a través de alimentos grasos de origen animal, carne, ciertos pescados y productos diarios y mariscos. En el cuerpo, las dioxinas/furanos se acumulan en los tejidos grasos y se liberan lentamente. La lactancia o la pérdida de peso aumentan la liberación de las sustancias en la sangre. Las dioxinas/furanos pueden atravesar la placenta de la madre al feto y se excretan en la leche materna, determinando concentraciones en la leche humana generalmente más altas que en la leche de vaca u otros alimentos infantiles. Como resultado, los lactantes alimentados con leche materna sufren una exposición dietética más alta que aquellos que no son amamantados, particularmente en lactantes de mujeres cuya dieta se basa en peces de ríos y lagos altamente contaminados (como los Grandes Lagos y el Mar Báltico). Las concentraciones de dioxinas y furanos en la leche humana han disminuido significativamente en los países que han tomado medidas contra estas sustancias (EPA, 2013, WHO, 2010).

EFFECTOS EN LA SALUD HUMANA

El riesgo principal de dioxinas/furanos para la salud humana es que pueden alterar el desarrollo de muchas células y pueden ser la causa de enfermedades como el cáncer, la interrupción del sistema endocrino o problemas reproductivos y de desarrollo (Srogi, 2008; Booth et al., 2013).

La exposición a corto plazo a altos niveles de dioxinas/furanos en situaciones ocupacionales o después de accidentes industriales puede causar lesiones cutáneas conocidas como cloracina, que es persistente.

La exposición ambiental a más largo plazo causa inmunotoxicidad, efectos de desarrollo y neurodesarrollo, y efectos sobre las hormonas tiroideas y

esteroides y la función reproductiva. El estadio de vida más sensible se considera el feto o neonato. Los estudios epidemiológicos en animales y en los lugares de trabajo indican la carcinogenicidad humana en múltiples sitios. El IARC clasificó las dioxinas/furanos en el Grupo 1 (carcinógenos para el ser humano) y algunas otras dioxinas en el Grupo 3 (no clasificables en cuanto a su carcinogenicidad para los seres humanos.) IARC recientemente clasificado 2,3,4,7, 8-pentaclorodibenzofurano y 3,3', 4,4', 5-pentaclorobifenilo en el Grupo 1. Muchos países y organizaciones intergubernamentales han tomado medidas para prevenir la formación y liberación de dioxinas/furanos, también han prohibido/restringido la producción, el uso, la liberación de dioxinas/furanos en el medio ambiente ha disminuido en muchos países desarrollados. Sin embargo, el análisis de los alimentos y la leche materna muestran que todavía están presentes, pero en niveles inferiores a los los medidos en los años sesenta y setenta (EPA, 2013, WHO, 2010).

REFERENCIAS

1. [AMAP Technical Report No.7](#) Trends in Stockholm Convention on POPs in Arctic Air, Human media and Biota. (AMAP 2014).
2. [Booth, S.](#), J. Hui, Z. Alojado, V. Lam, W. Cheung, D. Zeller, D. Steyn, and D. Global deposition of airborne dioxin. [Mar Pollut Bull.](#) 2013.
3. [Ding, L.](#), Y. Li, P. Wang, X. Li, Z. Zhao, T. Ruan, and Q. Zhang. 2013. Spatial concentration, congener profiles and inhalation risk assessment of dioxins/furans and PCBs in the atmosphere of Tianjin, China. *Chinese Sci. Bull.* (2013).
4. [Dopico Miguel & Gómez Alberto](#) (2015) Review of the current state and main sources of dioxins around the world, *Journal of the Air & Waste Management Association*, (2015).
5. [EPA, 2013](#). Use of Dioxin TEFs in Calculating Dioxin TEQs at CERCLA and RCRA Sites.



6. Fiedler, H., 2007. National dioxins/furans release inventories under Stockholm Convention on POPs. Chemosphere, 67(9), (2007).
7. Gunes, G., and Saral. A., 2014. Seasonal variation of PCDD/Fs in the metropolis of Istanbul, Turkey. Environ. Sci. Pollut. Res. (21), 2014.
8. Hites, R.A. 2010. Dioxins: An overview and history†. Environ. Sci. Technol. 45(1). (2010).
9. Kulkarni, P.S., J.G. Crespo, and C.A. Afonso. 2008. Dioxins sources and current remediation technologies a review. Environ. Int. 34(1). 2008.
10. Morales, L., J. Dachs, B. Gonzalez-Gaya, G. Hernan, M. Abalos, and E. Abad. 2014. Background concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and biphenyls in the global oceanic atmosphere. Environ.Sci. Technol, (2004).
11. Onofrio, M., R. Spataro, and S. Botta. 2011. The role of a steel plant in northwest Italy to the local air concentrations of PCDD/Fs. Chemosphere, (82)
12. Srogi, K. 2008. Levels and congener distributions of dioxins/furans and PCBs in environmental and human samples: A review. Environ. Chem. Lett. 6(1), 2008.
13. WHO, 2010 Preventing disease through healthy environments. Exposure to dioxins and dioxin-like substances: a major public health concern.



VNiVERSIDAD
D SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov



UNIVERZITA
KARLOVA



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665



This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license