

Del clor a les dioxines passant per James E. Lovelock i el detector de captura d'electrons

From chlorine to dioxins through James E. Lovelock and the electron capture detector

Miquel Gassiot,* Jordi Díaz, Francesc Broto i Lluís Comellas

Universitat Ramon Llull. Institut Químic de Sarrià. Departament de Química Analítica

Resum. El desenvolupament de l'anàlisi química i de les tècniques cromatogràfiques, gràcies a la gran sensibilitat dels detectors (especialment, el de captura d'electrons), va contribuir d'una manera important a la consolidació de la consciència ecològica. El descobriment al medi ambient de residus de DDT i d'altres pesticides, que contenen clor en la seva molècula, juntament amb residus de bifenils policlorats, va contribuir al fet que la societat vegi el clor i tots els compostos orgànics que el contenen en la seva estructura amb un gran recel. L'accident de Seveso, a Itàlia, i l'ús de l'agent taronja a la Guerra del Vietnam van ser altres aportacions per a la quasi general proscripció de l'element químic clor. En aquest treball, tot seguint l'itinerari que suggereix el títol, es fa una revisió de les anàlisis de mostres ambientals de bifenils policlorats i del detector de captura electrònica. La segona part es dedica a l'anàlisi de dioxines, tot destacant alguns exemples concrets, com ara la determinació de dioxines en mostres de formatge *mozzarella*.

Paraules clau: Clor, PCB, DDT, ECD, PCDD, PCDF, cromatografia de gasos, espectrometria de masses, quimiometria.

Abstract. *The development of chemical analysis and chromatographic techniques, due to the great sensitivity of the detectors used (especially the electron capture detector) has decisively contributed to the consolidation of ecological conscience. The detection of DDT and other chlorinated pesticide residues in the environment, in addition to polychlorinated biphenyl residues, made raise the concern about chlorine and chlorinated compounds in the society. Seveso accident, in Italy, and the use of Orange Agent in Vietnam War were two other contributions to the general proscription of the chemical element chlorine. In this work, following the itinerary suggested by the title, the analysis of polychlorinated biphenyls in environmental samples and the use of the electron capture detector are reviewed. The second part of the work is devoted to the analysis of dioxins, pointing some specific examples, such as the determination of dioxins in samples of mozzarella cheese.*

Keywords: Chlorine, PCB, DDT, ECD, PCDD, PCDF, gas chromatography, mass spectrometry, chemometrics.

Introducció

El clor és l'element número 17 de la taula periòdica. Sembla que va ser descobert per Wilhelm Sheele, l'any 1774, a Suècia, fent reaccionar clorur sòdic amb biòxid de manganès i àcid sulfúric concentrat. Si es té en compte que al final del segle XVIII els laboratoris no disposaven dels rigorosos sistemes de protecció actuals, el primer impacte del nou element descobert en el sistema respiratori del seu descobridor seria del tot desagradable. No obstant això, va ser Hamphry Davy, l'any 1810, qui va demostrar que els asfixiants fums que es desprenien de la reacció de Sheele corresponien a un nou element químic, al qual li dona el nom de *clor*, a causa del seu color. Per tant,

la mateixa presentació d'aquest element en el seu naixement no hauria generat una especial simpatia en l'entorn en el qual va veure la llum.

El clor té una massa atòmica de 35,453 uma i una electronegativitat de 3,16 segons Pauling. El potencial de la primera ionització és de 1.251,2 kJ/mol o bé 13,01 eV. El clor té dos isòtops estables, ^{35}Cl i ^{37}Cl , que representen el 75,77 % i el 24,23 %, respectivament, del clor que hi ha a la naturalesa. De totes les característiques fisicoquímiques d'aquest element, són l'elevada electronegativitat i l'especial composició isotòpica les que tenen més interès per a aquest treball.

Les característiques asfixiants del gas clor van ser la causa que l'Exèrcit alemany utilitzés, per primera vegada a la història de manera extensiva, un gas com a arma de guerra: el clor, amb el nom clau de «Bertholita», el 22 d'abril de 1915, a l'inici de la batalla d'Ypres, a Langermarck, un poble de cinc mil habitants. L'Exèrcit alemany va descarregar a les primeres línies del front cinc mil set-cents trenta cilindres per escampar

Correspondència: Miquel Gassiot. Universitat Ramon Llull. Institut Químic de Sarrià.
Departament de Química Analítica
Via Augusta, 390. 08017 Barcelona
Tel.: +34 932 672 000. Fax: +34 932 056 266
A. e.: mgassiot@iqs.url.edu

160 tones de clor.¹ Si bé aquesta operació va tenir un gran impacte psicològic, la seva eficàcia va ser molt discutible, a causa de la mateixa reactivitat del clor i la seva solubilitat en aigua. D'altra banda, un canvi en la direcció del vent va portar el núvol de clor a les línies alemanyes en diversos punts del front. El fet que el clor i compostos de clor entressin a la història com a protagonistes dels primers gasos de guerra explica també el recel de la societat envers aquest element, tot oblidant els grans beneficis que hi ha aportat.

Alguns d'aquests beneficis són la cloració de l'aigua, que va desterrar greus epidèmies (com el còlera i les tifoïdees), o bé el *p,p'*-difeniltricloroetà (el popular DDT), que va resoldre les clàssiques epidèmies de polls dels temps de guerra i que ha estat de gran eficàcia contra la malària. Cal recordar que el Premi Nobel de Medicina de l'any 1948 va ser concedit a Paul Herman Müller pel fet d'haver descobert la gran eficiència del DDT en la lluita contra els insectes transmissors de moltes malalties (entre elles, la malària). Es considera que gràcies al DDT es va eradicar la malària de les zones de paludisme d'Europa.

Deixant de banda que el clor constitueix el 60,6 % en pes de la sal comuna, que va ser el «salari» dels soldats de les legions romanes durant segles i un compost essencial per a la vida, la societat actual veu amb recel el clor orgànic; no l'ió clorur, sinó els compostos orgànics que contenen clor amb enllaç covalent en la seva estructura. És en aquest últim aspecte que l'opinió pública considera el clor com un element proscrit. Però l'origen d'aquest rebuig al clor orgànic no prové de l'ús del clor i altres compostos de clor. Els famosos escrits de la biòloga nord-americana Rachel Carlson sobre el *Silent spring* (1962)² van ser una contribució molt important al desvetllament de la consciència ambiental al seu país i a tot el món, alhora que van promoure l'inici de diversos treballs de recerca per intentar trobar la causa d'aquest «silenci», descrit per Carlson de forma poètica en el fragment següent:

Over increasingly large areas of the United States, spring now comes unheralded by the return of the birds, and the early mornings are strangely silent where once they were filled with the beauty of bird song. This sudden silencing of the song of birds, this obliteration of the color and beauty and interest they lend to our world have come about swiftly, insidiously, and unnoticed by those whose communities are as yet unaffected.

Rachel Carlson va néixer el 27 de maig de 1907 i va morir el 14 d'abril de 1964, dos anys després de la seva publicació més coneguda, *Silent spring*.

Com a fruit d'aquesta nova sensibilitat social impulsada per Carlson, un dels primers compostos químics de síntesi estudiats va ser el DDT. Aquest producte havia estat usat de manera massiva a partir de la Segona Guerra Mundial. Unes primeres experiències van posar de manifest que les femelles d'ocells sotmeses a la ingesta de DDT ponien els ous amb una closca molt més fràgil. Aquest fet contribuïa a explicar la gran baixa de la natalitat en algunes aus, detectada després de la Segona Guerra Mundial, que es podria deure a la gran difusió del DDT en l'ambient, juntament amb la seva gran estabilitat. D'altra banda, els resultats d'aquests primers estudis feien suposar que els aliments de les aus estaven contaminats per aquest compost.³ En aquests treballs es va posar de manifest la utilitat de la cromatografia de gasos, si bé se l'obligava a treballar en el límit de les seves possibilitats, ja que es volia detectar els residus de DDT en els més diversos materials i preparats: productes agrícoles, terrenys de conreu, la majoria dels aliments, llets, mostres de teixit adipós (no tant sols d'animals, sinó també d'éssers humans), etc. Les primeres anàlisis van posar de manifest que els residus de DDT, a causa de la seva forta lipofília, s'acumulen a les fraccions lipídiques i als teixits adiposos dels éssers vius analitzats. En gairebé totes les mostres es van trobar també el *p,p'*-DDE (*p,p'*-dicloro-difenildicloroetilè) i el *p,p'*-DDD (*p,p'*-diclorodifenildicloro-età), que, amb els corresponents isòmers, són impureses que acompanyen el DDT i són també els seus principals metabòlits ambientals. Cal destacar que Sören Jensen, un dels primers científics a trobar i quantificar residus de DDT mitjançant la cromatografia de gasos, va posar de manifest en els seus cromatogrames la presència d'altres contaminants, que s'extreien de les mostres ambientals conjuntament amb el DDT i els seus metabòlits. Jensen va aconseguir identificar els pics del cromatograma que no corresponien als DDT com a bifenils policlorats, contaminants provinents de l'àmplia aplicació de productes industrials obtinguts per cloració del bifenil, com ara els Aroclors. A la figura 1 es reproduïx un dels cromatogrames obtinguts per Jensen.⁴ Els pics assenyalats amb els números 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11 i 12 corresponen a bifenils policlorats denominats comunament PCB.

L'alemany Schmitt-Shulz va aconseguir, l'any 1881, clorar el bifenil, tot obtenint per primera vegada la complexa barreja

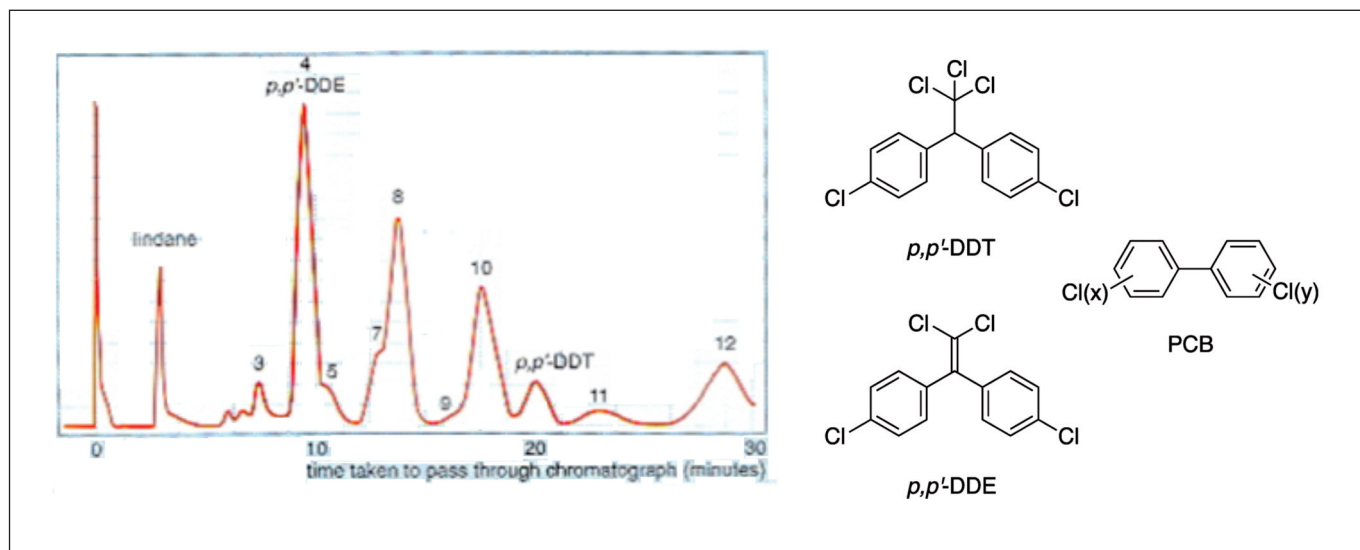


FIGURA 1. Cromatograma obtingut per Soren Jensen, extret de la referència 4, i estructures del *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE i PCB.

dels bifenils policlorats. L'any 1929, Monsanto va iniciar la producció industrial dels PCB. Per classificar el producte fabricat i comercialitzar-lo d'acord amb el grau de cloració corresponent va establir una nomenclatura específica, la qual consistia en un número de quatre xifres: les dues primeres eren el número 12, corresponent als àtoms de carboni del bifenil, i les dues següents expressaven el percentatge en pes de clor al producte. Així, aparegueren en el mercat els productes de Monsanto: Aroclor 1221, 1254, 1268, etc., això és, bifenils clorats amb un 21 %, un 54 % i un 68 % en pes de clor, respectivament. En aquestes barreges es podien trobar fins els dos-cent nou congèneres de cloració del bifenil.^{5,6}

Els bifenils policlorats han estat àmpliament utilitzats i, en el seu moment, van resoldre considerables problemes industrials i tècnics com a fluids transmissors de calor no inflamables, estables a altes temperatures i elèctricament aïllants. També han estat molt utilitzats com a plastificants, en la indústria de les pintures i en la formulació de diversos insecticides. En l'actualitat, la seva fabricació i utilització està pràcticament prohibida (Directiva 85/467/CEE) i tan sols s'accepta l'ús dels PCB com a fluids dielèctrics en sistemes completament tancats. Fins i tot en aquests sistemes, segons la Directiva 96/59/CE, els PCB han de ser eliminats com a molt tard l'any 2010. Amb referència als DDT, el Conveni d'Estocolm de l'any 2001 en prohibeix la producció i utilització exceptuant el cas de la lluita contra la malària.

James Ephraim Lovelock i el detector de captura electrònica

James Ephraim Lovelock va néixer al Regne Unit el 26 de juliol de 1919, a Letchword Garden City, i es va graduar en química per la Universitat de Manchester l'any 1941. El 1948, va assolir el grau de doctor en medicina tropical. Lovelock va seguir els seus estudis i va aconseguir el grau en biofísica per la Universitat de Londres l'any 1959. Va ser professor de química a la Baylor University College of Medicine de Houston (EUA) des del 1961 fins al 1964 i va col·laborar durant aquest temps amb la NASA. L'any 1960, va descobrir el detector de captura d'electrons.⁷

Les primeres anàlisis cromatogràfiques de mostres ambientals van posar de manifest les limitacions del detector d'ionització de flama d'hidrogen (FID, *flame ionization detector*). Aquesta limitació era deguda al fet que els compostos amb àtoms d'elevada electronegativitat, com el clor, feien disminuir la sensibilitat d'aquest detector. Aquesta anomalia es produïa perquè els àtoms amb més afinitat electrònica capturen els electrons formats per la ionització química generada pels grups CH, CH₂, CH₃ i el CH₄; base del senyal del FID. J. E. Lovelock va tenir l'encert d'aprofitar aquest fet per al disseny d'un nou detector que no funcionés per l'augment d'un corrent de fons amb la presència dels analits que sortien de la columna, sinó per tot el contrari: els analits amb una elevada

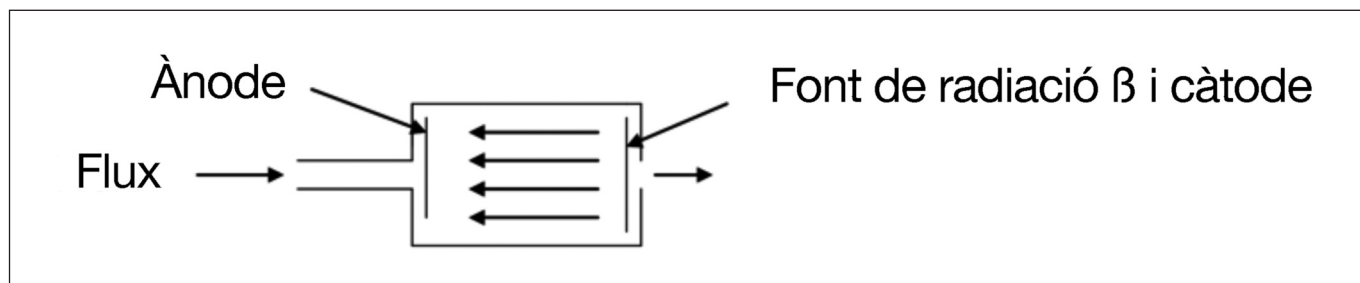


FIGURA 2. Disseny bàsic d'un ECD.

electronegativitat farien disminuir un corrent de fons generat per una font radioactiva de partícules. Aquest és l'origen del detector de captura electrònica (ECD, *electron capture detector*).

Les primeres aplicacions de l'ECD, juntament amb la nova sensibilitat desvetllada per Rachel Carlson, despertaren en Lovelock una preocupació i una passió pel medi ambient i una vocació com a ecòleg que el porten a una profunda reflexió sobre la continuïtat de la vida al nostre planeta. El fruit d'aquesta reflexió és la teoria de Gaia, formulada el 1969 i publicada el 1979. Segons aquesta hipòtesi, la biosfera es comporta com un sistema autoregulat que tendeix a l'equilibri enfront de qualsevol acció de distorsió.⁸

Fonament físic de l'ECD

El disseny bàsic d'un ECD, tal com indica la figura 2,⁹ consisteix en un petit recinte de l'ordre d'1 cm³ de volum on arriba el gas emergent de la columna cromatogràfica i que entra dins el detector per la part on hi ha l'ànode. El flux de gasos es troba amb el corrent d'electrons (radiació beta relaxada energèticament) procedent del càtode, que també és la font de radiació beta.

Hi ha diferents dissenys per als ECD. El de la figura 2 correspon a l'estructura denominada *plana paral·lela*, però, d'acord

amb la disposició de l'ànode i de la font de radiació (càtode) respecte del flux, l'estructura del detector pot ser també denominada *coaxial* i *cilíndrica concèntrica*. Els diferents dissenys corresponen a les aportacions de les diferents empreses d'instrumentació, tot perseguint una millor sensibilitat i linealitat amb el mínim volum mort.

Un dels principals problemes de l'ECD va ser trobar la font de radiació adequada. A la taula 1⁹ es presenten algunes de les possibles fonts que poden proporcionar radiació beta. Per a aquest detector, interessa que aquesta font sigui de baixa energia, per reduir al màxim el risc de contaminació del personal que utilitzi l'ECD i el seu entorn.

Inicialment, es va utilitzar el triti com a font de radiació, però ràpidament va ser substituït pel ⁶³Ni. L'abast mitjà de la radiació beta del ³H i del ⁶³Ni és uns 2 mm i 7 mm, respectivament. Un altre aspecte pel qual cal que la radiació beta sigui de baixa energia és evitar que es produeixi la ionització del fluid gasós i de l'anàlit, en comptes de la captura electrònica. A la taula 2⁹ es donen els potencials d'ionització i excitació dels gasos portadors més relacionats amb l'ECD i també el potencial d'excitació de l'argó.

Cal tenir present que el potencial d'ionització de la majoria dels compostos orgànics és de l'ordre de 10 eV. Per tant, l'energia de la radiació beta emergent de la font de ⁶³Ni supera en molt

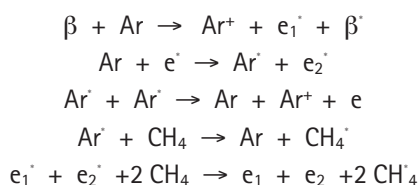
TAULA 1. Característiques de les possibles fonts de radiació per a l'ECD i característiques⁹

Font	Activitat (mCi)	Partícula	Energia (MeV)	γ (MeV)	Temperatura màxima (°C)	t1/2 (anys)
³ H	130	β	0,018	no	200	12,5
⁹⁹ Tc	0,3	β	0,292	no	500	5·10 ⁵
⁹⁰ Sr	-	β	0,55	no	-	28
⁶³ Ni	-	β	0,06	no	400	85

TAULA 2. Potencials d'ionització i excitació dels gasos portadors més relacionats amb l'ECD⁹

Gas	Potencial ionització (eV)	Potencial excitació (eV)
N ₂	15,5	
Ar	15,7	11,5
CH ₄	14,5	

els potencials d'ionització del possible gas portador i de qualsevol substància que passi per aquest detector. Per aquest motiu, cal transformar les partícules β en electrons «tèrmics», és a dir, en electrons que tinguin l'energia cinètica mitjana que els correspon a la temperatura del detector. En cas contrari, en lloc de ser capturats, ionitzaran les molècules amb les quals impactin, tot fent augmentar el corrent de fons, en lloc de disminuir-lo. Aquesta és la raó per la qual cal utilitzar un gas portador que col·labori en la relaxació energètica de les partícules β . Per això s'utilitza un gas portador poliàtom, com el N₂, o bé una barreja d'argó amb metà (usualment, un 5 % de CH₄). En les reaccions següents, s'exposa un dels processos de relaxació proposats per explicar el funcionament de l'ECD en el cas d'utilitzar argó-metà⁹ (a la figura, els electrons «tèrmics», resultat del procés exposat, es representen així: e , e_1 i e_2):



Un altre aspecte important per al millor funcionament de l'ECD és el voltatge de focalització, que queda comprès entre 5 i 50 V. Aquesta tensió té com a finalitat aconseguir un bon nivell de corrent de fons en absència de substàncies electrocaptorants, resultat de la relaxació energètica de la radiació β , sense accelerar sensiblement els electrons tèrmics. Quan al detector hi ha compostos amb una elevada afinitat electrònica, el voltatge de focalització té com a finalitat dirigir els ions negatius cap a l'ànode. Cal tenir present que la disminució del corrent de fons en aquest detector es produeix perquè els electrons són substituïts per ions negatius, que tenen una mobilitat electrònica molt més baixa que els electrons. Si el voltatge de focalització és massa elevat, es pot produir la reacció de *detachment*, tal com s'expressa en el procés següent:



D'això resulta un augment del corrent de fons, tal com es posa de manifest al gràfic de la figura 3, extret de la referència 9.

Al gràfic de la figura 3, la línia contínua indica la variació del corrent de fons en funció del voltatge de focalització en absència de substàncies electrocaptorants. S'hi observa que, a partir de 7 V, el corrent augmenta molt poc amb el voltatge. D'acord amb aquest gràfic, el voltatge adequat per al funcionament de l'ECD estaria situat entre 7 i 15 V. La línia de punts correspon a la variació del corrent de fons en presència d'un hidrocarbur halogenat. Cal destacar que, en aquest segon cas, per sobre dels 15 V, el corrent de fons s'acosta molt al nivell obtingut quan al detector tan sols hi ha gas portador. En conseqüència, també es dedueix de la figura 3 que, a un voltatge superior als 15 V, disminuirà la sensibilitat del detector, a causa de l'efecte *detachment*.

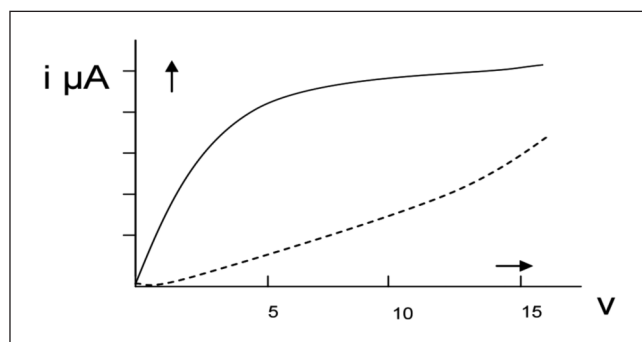


FIGURA 3.

El problema de la linealitat de l'ECD

A l'ECD, la captació d'electrons per part d'una substància d'elevada afinitat electrònica, en fase gas, es realitza de manera similar a l'absorció de radiació electromagnètica per part d'una molècula cromòfora en dissolució. Per tant, la referència a la llei de Beer i Lambert pot ser útil per a qualsevol consideració sobre el funcionament d'aquest detector. Aquesta llei estableix que la llum absorbida per l'anàlit cromòfor no és directament proporcional a la concentració d'aquest en la dissolució. D'una manera semblant, la resposta de l'ECD (disminució del corrent de fons) no és directament proporcional a la concentració de la substància captadora d'electrons que es troba al detector.

Si I_b és la intensitat del corrent de fons produïda per una font de radiació constant, quan tan sols circula gas portador i I_e és la intensitat del corrent de fons en presència d'un compost amb afinitat electrònica elevada, en un instant determinat, a una concentració c_1 , aleshores $I_e < I_b$. Si en aquest lapse de temps la concentració al detector augmentés fins a duplicar c_1 , la dismi-

nució del corrent de fons no es duplicaria, perquè les molècules següents es trobarien amb una densitat d'electrons inferior i la probabilitat de captura electrònica seria clarament inferior. En conseqüència, la resposta en funció de la concentració no seria lineal i les concentracions més elevades donarien una resposta proporcionalment inferior a les més baixes.

Temptatives per augmentar la linealitat de l'ECD

El primer intent va ser dissenyar i construir ECD que funcionessin amb voltatge de focalització polsant, amb la possibilitat de regular el voltatge i el període dels polsos. Amb aquesta modificació, s'aconseguia que, entre cada pols, la font pogués restablir la densitat electrònica necessària perquè les noves molècules que entraven dins el detector es trobessin amb una capacitat de captura similar a les primeres. Efectivament, amb aquesta modificació i ajustant correctament les dues variables (voltatge i freqüència de polsos), la resposta es podia considerar pràcticament com a lineal per a un marge de l'ordre de 10^2 .

TAULA 3. Dades comparatives entre el detector d'ionització de flama d'hidrogen i el de captura d'electrons	
Detector d'ionització de flama d'hidrogen	Detector de captura d'electrons
Sensibilitat: 1 nanogram ($1 \cdot 10^{-9}$ g) d'hidrocarbur.	Sensibilitat: 0,1 picogram ($0,1 \cdot 10^{-12}$ g) de lindane.
Marge de linealitat: 10^7 .	Marge de linealitat: 10^4 (voltatge polsant amb freqüència variable).
Calibratge: necessari, però molt menys crític que a l'ECD.	Calibratge: imprescindible amb patrons de concentració del mateix ordre que en la mostra.

No obstant això, la millor solució va ser aportada per R. J. Maggs, P. L. Joynes, A. J. Davies i J. E. Lovelock¹⁰ amb *a new mode of operation* de l'ECD. Aquesta nova manera d'operar es fonamenta també en un voltatge polsant, però a freqüència variable. En aquest cas, quan la substància electrocapturant entra dins el detector a la concentració c , es genera la diferència $I_b - I_e = I_d$, on I_d es denomina *corrent de desequilibri*. Aquest dóna lloc a un voltatge de desequilibri V_{di} , el qual fa augmentar la freqüència de polsos des de f_0 (freqüència quan I_d era 0) fins a f_i , un nou valor de freqüència per al qual I_d esdevé 0 a la concentració c . Els esmentats autors han comprovat que existeix una relació lineal entre la concentració i $(f - f_0)$:

$$c = \alpha(f - f_0)$$

La constant α depèn de l'afinitat electrònica de la molècula detectada. Aquesta manera d'utilitzar el detector de captura d'electrons és, actualment, la més emprada. No obstant això, amb aquesta versió, el marge de linealitat difícilment va més enllà de 10^4 , és a dir, des del microgram a dècimes de nanogram.

Anàlisi de PCB en mostres ambientals

La detecció generalitzada de PCB, DDT i altres contaminants en mostres ambientals va donar lloc al fet que la Comunitat Europea intervingués en aquest tema, tot seguint la preocupació dels països membres i els consells i suggeriments dels científics i ecòlegs que ja havien obtingut resultats sobre els nivells de contaminació trobats en alguns punts del mar Mediterrani. El resultat va ser el Conveni de Barcelona del 1976, signat per tots els estats membres de la Comunitat Econòmica Europea i països tercers ribereus de la Mediterrània, en el qual tots els signataris es responsabilitzaven de la protecció d'aquesta conca. Una altra important conclusió d'aquest tractat va ser la posada en marxa del programa MEDPOL per al control del nivell de contaminants en aquest mar mitjançant els mètodes analítics més adequats per a cada tipus de contaminant i de mostra. Un aspecte particular del MEDPOL va ser el programa CATPOL, que havia de servir per analitzar la costa catalana i en el qual va participar l'Institut Químic de Sarrià, concretament, la Secció de Cromatografia, en col·laboració amb l'Institut Espanyol d'Oceanografia,¹¹ que llavors depenia del Ministeri d'Obres Públiques. Aquesta col·laboració va permetre posar a punt, a l'Institut Químic de Sarrià, els mètodes per determinar PCB i DDT en mostres marines i per analitzar dues-cents trenta-set mostres recollides per l'Institut Espanyol d'Oceanografia, corresponents a les campanyes dels anys 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986 i 1988.

Entre els resultats obtinguts a les campanyes esmentades, destaquen els elevats valors de contaminació en DDT trobats a les mostres de sediments marins del delta de l'Ebre, una contaminació característica de l'activitat agrícola del delta. D'altra banda, són especialment remarcables les 180 ppm de contaminació de PCB trobades en els sediments fluvials de l'Ebre a Flix i les 0,6 ppm de l'entorn del port de Barcelona.

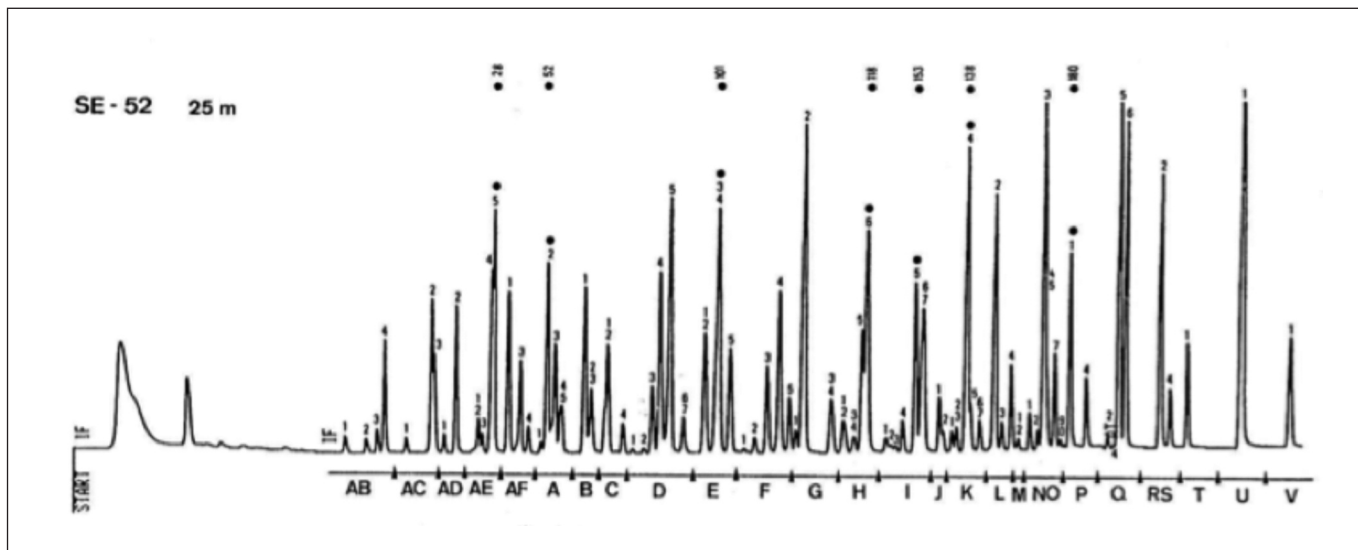


FIGURA 4. Cromatograma de PCB d'una mescla d'Aroclors.

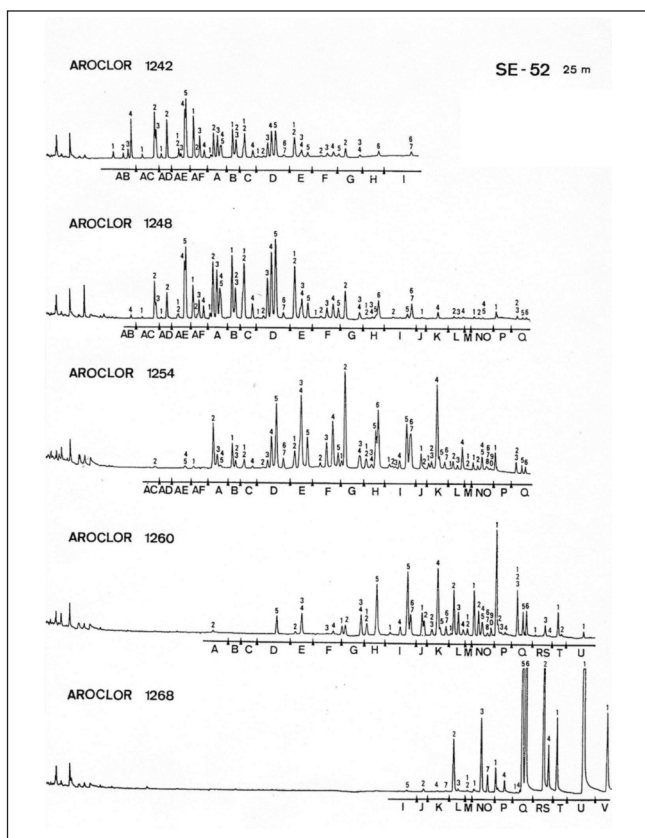


FIGURA 5. Cromatogrames dels diferents Aroclors.

Ja als anys vuitanta, es tenia coneixement que la toxicitat dels PCB depenia de l'estructura dels congèneres que contenia el producte contaminant. Aquesta toxicitat es relaciona amb l'estructura més o menys coplanar i amb el nombre d'àtoms

de clor: com més plana és la molècula, més gran és la seva toxicitat. El congènere més tòxic és el 3,3',4,4',5-pentaclobifenil (PCB 126, segons la nomenclatura específica de Ballschmitter).¹⁵ Per aquesta raó, interessava molt conèixer la composició en congèneres dels residus de PCB trobats a les diferents mostres. No obstant això, per a aquesta determinació analítica calia disposar de patrons purs de cada congènere. Atesa la pràctica impossibilitat de disposar d'aquests patrons i davant la necessitat de donar alguns resultats sobre les mostres preses, es va decidir prendre com a patrons els Aroclors més comuns.¹⁵ D'acord amb aquest objectiu, F. Broto¹² va optar per relacionar els perfils dels cromatogrames de PCB d'una mostra ambiental amb els que donaven els cromatogrames dels Aroclors 1242, 1248, 1254, 1260 i 1268, que eren els més utilitzats industrialment i, per tant, els que tenien més probabilitats d'haver-se dispersat en el medi ambient. Les figures 4 i 5 són exemples d'aquests cromatogrames. Per tal d'aconseguir aquesta relació, es va recórrer a l'algoritme de Zobel¹³ i al mètode Simplex modificat.¹⁴ L'un i l'altre algorismes iteratius, per combinació lineal, ajusten la proporció de cada cromatograma dels Aroclors de referència fins a aconseguir reproduir el de la mostra amb la mínima diferència. Per aquest sistema es va poder atribuir una composició, en els Aroclors de referència, de les mostres de sediments i organismes marins preses durant les campanyes del CATPOL. Aquesta informació era d'un valor discutible des del punt de vista de la possible toxicitat de la mostra, però donava possibilitats d'investigar l'origen de la contaminació. No obstant això, malgrat que els PCB eren contaminants permanents al medi

ambient, aquestes substàncies es degraden lentament en funció del seu grau de cloració. Per tant, la desconvolució del cromatograma de la mostra partint dels cromatogrames dels Aroclors implicava la limitació o l'error que els Aroclors patrons no havien sofert una degradació similar a la de la mostra. Malgrat aquesta important limitació, era imprescindible poder pendre suport en un patró com els Aroclors per obtenir una informació quantitativa, ja que es treballava amb l'ECD, que, tal com s'ha vist, es caracteritza per la seva selectivitat i per la limitada linealitat de la resposta.

El gran interès que es va generar per la recerca en medi ambient va fer que els organismes internacionals (com el Programa de les Nacions Unides per al Medi Ambient, la FAO i la Comunitat Europea) impulsessin la producció de patrons de substàncies contaminants amb les corresponents validacions i garanties analítiques. Cap a l'inici de la dècada dels noranta, ja va ser possible disposar dels patrons dels dos-cents nou congèneres de PCB. En aquests anys, també es van iniciar els treballs d'intercalibratge entre laboratoris i l'acreditació dels que havien superat satisfactòriament les proves corresponents. Actualment, tots els laboratoris que analitzen mostres ambientals treballen amb patrons dels congèneres dels PCB i donen els resultats amb referència a aquests patrons. No obstant això, en alguns casos, la referència dels resultats als patrons d'Aroclors continua sent útil per a algunes investigacions específiques.

Anàlisi de dioxines (policloro dibenzo-*p*-dioxines) i furans (policloro dibenzofurans) en mostres ambientals i l'ECD

L'accident de Seveso (Itàlia) i l'aparició de noves malalties relacionades amb l'ús de l'agent taronja a la Guerra del Vietnam van posar d'actualitat el tema de les dioxines i els furans com a agents contaminants del medi ambient. A diferència dels DDT i PCB, aquestes substàncies no són productes de tipus industrial. La seva presència al medi ambient és un resultat no desitjat de reaccions de descomposició de diferents productes (reaccions fortuïtes i accidentals, com va ser el cas de Seveso). També es poden originar en fets naturals, com ara en incendis de boscos, o bé es poden formar en incendis d'edificis i d'instal·lacions industrials. Les incineradores de residus, si no estan ben gestionades, també poden produir dioxines que seran arrossegades pels fums i dispersades per l'atmosfera.¹⁶

Les dues estructures genèriques de les dioxines (PCDD) i dels furans (PCDF) que s'indiquen a continuació ja insinuen una estabilitat d'aquestes molècules similar a la dels PCB i, per tant, una llarga permanència al medi ambient d'aquests contaminants.

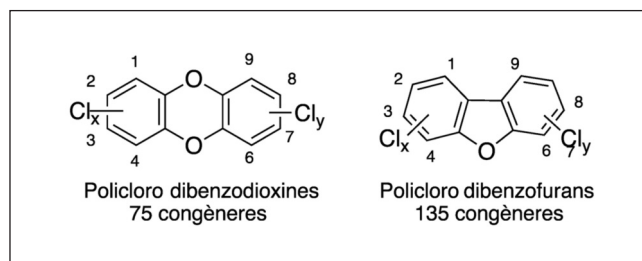


FIGURA 6. Estructura de les dioxines i dels furans.

Tant les dioxines com els furans són substàncies que, per la seva estructura, no ha de sorprendre que siguin el final més estable de múltiples processos de descomposició, quan hi participen l'oxigen i el clor juntament amb una matriu orgànica. Es poden classificar com a compostos no polars i, per tant, s'extreuen de les mostres ambientals amb mètodes similars als PCB, els quals gairebé sempre acompanyen les dioxines com a contaminants. No obstant això, en tenir els PCB una polaritat lleugerament superior, es pot realitzar un fraccionament en columna dels extractes d'ambdós contaminants abans de procedir a la cromatografia de gasos.

Com en el cas dels PCB, dels setanta-cinc congèneres de les dioxines i dels cent trenta-cinc dels furans, algunes estructures presenten més toxicitat que d'altres. En concret, les que tenen una major toxicitat, superior a les més perilloses dels PCB, són la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina i el 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurà, que es presenten a la figura 7.

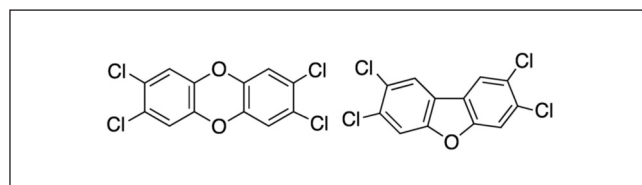


FIGURA 7. Estructura de la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina i del 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurà.

La TDI (*tolerable daily intake*, 'ingesta màxima tolerable') per a l'espècie humana és d'entre 1 i 4 ng per kg de pes corporal i dia. Per poder assegurar que no se supera aquesta TDI, els controls a realitzar van exigir recórrer a les tècniques analítiques

més potents, com la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses d'alta resolució. Atenent que l'ECD té un límit de detecció de l'ordre de la dècima de picogram per al lindane, s'arriba a la conclusió que aquest detector treballaria al límit de les seves possibilitats per a les anàlisis de dioxines i furans, especialment, si tenim present la talla màxima de mostra que es pot sotmetre al procés analític, malgrat els recursos del mateix mètode de concentració dels analits a detectar.

D'altra banda, l'espectrometria de masses d'alta resolució, com a detector dels eluats cromatogràfics, permet el registre selectiu dels ions obtinguts a la cambra de ionització. Aquesta possibilitat, juntament amb l'alta resolució, permet guanyar en sensibilitat i en seguretat en la identificació i la determinació dels congèneres de més interès per la seva toxicitat.

Per aquesta raó, l'espectrometria de masses acoblada a la cromatografia de gasos s'ha imposat com a tècnica analítica en tots els mètodes oficials per a l'anàlisi de dioxines i furans en mostres ambientals i alimentàries.

La toxicitat dels congèneres de PCB, dioxines i furans

Ja s'ha dit que la toxicitat dels bifenils policlorats i de les dioxines i els furans depèn del nombre i de la posició dels àtoms de clor. En el cas del PCB, la situació d'àtoms de clor en *orto*-provoca que el pla d'un anell benzènic tendeixi a ser perpendicular respecte de l'altre. La situació extrema es donarà quan les posicions 2 i 6 dels dos anells estiguin substituïdes per àtoms de clor, o sigui, quan totes les posicions *orto*-tinguin clor. Pel fet de ser aquestes estructures menys planes, aquests congèneres seran menys tòxics.

A la llum dels resultats dels estudis toxicològics, l'OMS (Organització Mundial de la Salut) va seleccionar els congèneres amb toxicitat significativa de les dioxines (set congèneres), dels furans (deu congèneres) i dels PCB (dotze congèneres). Els PCB seleccionats s'especificaven com a «coplanars», els quals, tal com s'ha dit, són els més tòxics. En concret, el més tòxic de tots és el 3,3',4,4',5-pentaclorobifenil (figura 8).

L'OMS també va establir el criteri de la toxicitat equivalent de cada un dels congèneres seleccionats per a cada un dels tres grups de contaminants, tot basant-se en la toxicitat relativa de cada congènere respecte del de màxima toxicitat, al qual correspon el factor 1. D'aquesta forma, es va establir la taula dels TEF (*toxic equivalent factors*; taula 3) dels vint-i-nou

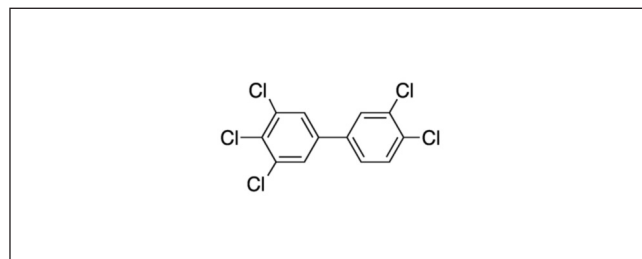


FIGURA 8. Estructura del 3,3',4,4',5-pentaclorobifenil.

congèneres del conjunt de dioxines, els furans i els PCB coplanars. Aquesta taula és fonamental per al càlcul de la concentració de TEQ (*toxic equivalent*). Cal destacar la gran diferència entre els TEF: des d'1 fins a 10^{-4} per als furans i les dioxines, i des de 0,1 fins a 10^{-5} per als PCB. Aquests factors, tal com s'indica a la taula 3, són els mateixos per a mamífers i éssers humans, tot i que diferents per a peixos i aus. Aquestes grans diferències entre congèneres obliguen a una gran sensibilitat i selectivitat de les tècniques utilitzades per a aquestes anàlisis. Tan sols amb la informació que pot donar la cromatografia de gasos d'alta resolució connectada amb l'espectrometria de masses també d'alta resolució és possible separar i quantificar cadascun dels compostos de la taula 3 i, d'aquesta manera, poder obtenir el TEQ o equivalent tòxic de la mostra corresponent, mitjançant la fórmula que consta a continuació. Els valors de TEF es revisen periòdicament.^{17,18}

$$TEQ = \sum_i [PCDD]_i \cdot TEF_i + \sum_j [PCDF]_j \cdot TEF_j + \sum_k [PCB]_k \cdot TEF_k \quad [1]$$

TEQ Equivalent tòxic total de la mostra analitzada.

PCDD_i Concentració detectada, en picograms per gram de mostra (pg/g), de cada un dels congèneres de dioxines considerats per l'OMS, que es multiplica pel TEF_i corresponent de cada congènere.

PCDF_j El mateix que en el cas anterior, però referit als furans.

PCB_k El mateix que en el cas anterior, però referit als PCB coplanars.

Espectrometria de masses d'alta resolució

En aquestes anàlisis de congèneres de dioxines furans i bifenils policlorats, tant la cromatografia de gasos com l'espectrometria de masses treballen a la màxima resolució. Per aquest motiu, la cromatografia de gasos prèvia es realitza amb columnes capil·lars de 60 m de longitud i, en molts casos, cal utilitzar dues fases estacionàries diferents. Generalment, la primera fase emprada és una metilsilicona amb un 5 % de

grups fenil, però, en diverses ocasions, cal repetir la separació cromatogràfica amb una fase estacionària més polar, com ara la cianometilsilicona. Com que la separació completa de tots els congèneres de la taula 3 no s'aconsegueix en cap de les dues fases esmentades, cal recórrer a les dues cromatografies successives, si es pretén la informació cromatogràfica de tots i cadascun dels congèneres. De fet, cal dir que, fins al moment, no hi ha cap fase estacionària capaç de separar tots els disset congèneres de dioxines i furans 2,3,7,8-clorosubstituïts.

El congèneres separats i emergents de la columna cromatogràfica entren dins la cambra d'ionització de l'espectròmetre de masses d'alta resolució, que està connectat en línia amb el cromatògraf. La necessitat de l'alta resolució a les anàlisis de dioxines en mostres ambientals es deu, tal com s'ha dit abans, a la complexitat de la mescla a separar i identificar els vint-i-nou congèneres, juntament amb els corresponents patrons interns, separats de tota la resta dels congèneres possiblement presents a la mostra. Aquests patrons interns, imprescindibles d'acord amb els protocols establerts, garanteixen la traçabilitat de tot el complex procés analític. S'utilitzen com a patrons els mateixos congèneres que estem interessats a analitzar, però marcats amb ^{13}C . La resolució dels espectròmetres de masses usuals (quadropol, els clàssics de camp elèctric o d'analitzador magnètic) tenen una resolució de l'ordre de 800, la qual cosa vol dir que és possible separar dos ions que tinguin una relació massa/càrrega de 800 i 801. Efectivament, el feix d'ions que arriba al detector té una amplada que, en part, interferirà amb el feix d'ions que corresponen a una relació massa/càrrega immediatament superior o inferior. La resolució entre dos ions consecutius en l'espectre de masses es calcula amb la fórmula següent:

$$R = \frac{M_2 + M_1}{2} \cdot \frac{M_1}{M_2 - M_1} \cong \frac{M_1}{\Delta M}$$

En aquesta fórmula, M_2 i M_1 són la relació massa/càrrega de dos ions consecutius en l'espectre amb separació completa. A la figura 9 es presenta la separació de dos ions, de massa/càrrega de l'entorn de 200, amb resolució 1.000 i 10.000. L'augment de resolució no tan sols permet la separació d'ions amb una relació massa/càrrega molt semblant, com en el cas de la figura $\Delta M = 0,02$, sinó que augmenta molt la sensibilitat perquè el feix d'ions que arriba al detector de l'espectròmetre de masses d'alta resolució és molt més estret i,

en conseqüència, el seu perfil és molt més agut. Per a l'anàlisi de dioxines, en la qual cal poder determinar tots els congèneres de la taula 3, cal treballar a una resolució de 10.000. L'alta resolució en espectrometria de masses s'aconsegueix mitjançant els analitzadors dels ions. L'aparell utilitzat en aquest cas és de configuració EBE, que consisteix en una primera etapa de sector o analitzador electrostàtic, una segona d'analitzador magnètic i a la tercera, el darrer analitzador electrostàtic (figura 10).

TAULA 4. Valors de TEF per a dioxines, furans i PCB¹⁸

Congènere	Mamífers/humans	Peixos	Aus
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	10 ⁻¹	5·10 ⁻¹	5·10 ⁻²
1,2,3,6,7,8-HxCDD	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻²
1,2,3,7,8,9-HxCDD	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻¹
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10 ⁻²	10 ⁻³	< 10 ⁻³
OCDD	10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
2,3,7,8-TCDF	10 ⁻¹	5·10 ⁻²	1
1,2,3,7,8-PeCDF	5·10 ⁻²	5·10 ⁻²	10 ⁻¹
2,3,4,7,8-PeCDF	5·10 ⁻¹	5·10 ⁻¹	1
1,2,3,4,7,8-HzCDF	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
2,3,4,6,7,8-HxCDF	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
1,2,3,7,8,9-HxCDF	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁻²
OCDF	10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
PCB 77	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	5·10 ⁻²
PCB 81	10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	10 ⁻¹
PCB 186	10 ⁻¹	5·10 ⁻³	10 ⁻¹
PCB 169	10 ⁻²	5·10 ⁻⁵	10 ⁻³
PCB 105	10 ⁻⁴	< 5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁴
PCB 114	5·10 ⁻⁴	< 5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁴
PCB 118	10 ⁻⁴	< 5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁵
PCB 123	10 ⁻⁴	< 5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁵
PCB 156	5·10 ⁻⁴	< 5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁴
PCB 157	5·10 ⁻⁴	< 5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁴
PCB 167	10 ⁻⁵	< 5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁵
PCB 189	10 ⁻⁴	< 5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁵

Normalment, quan es pretén aconseguir la ionització per impacte electrònic, el compost se sotmet a un feix d'electrons de 70 eV a la cambra d'ionització. Amb això es provoca la ionització de la molècula i la descomposició de l'ió molecular. En el

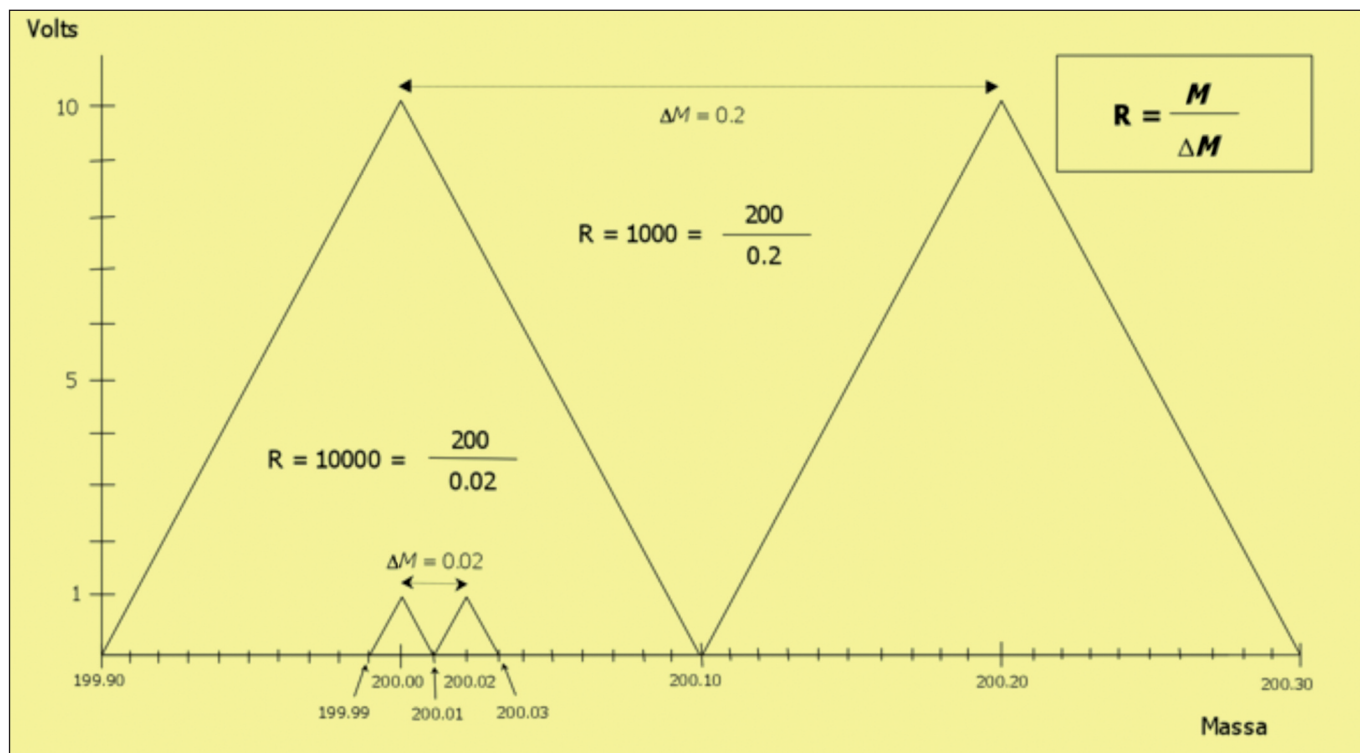


FIGURA 9. Comparació de resolució massica 1.000 i 10.000.

cas de l'anàlisi dels congèneres de dioxines, furans i PCB, interessa que, en el corresponent espectre de masses, tingui prevalença l'ió molecular. Per aquest motiu, la cambra d'ionització treballa a l'entorn d'uns 30 eV. Cal recordar que l'energia d'ionització de les substàncies orgàniques és de l'ordre de 10 eV; per tant, la tensió de 30 eV a la cambra d'ionització de l'espectròmetre de masses d'alta resolució és garantia que aquests congèneres, quan surtin de la columna cromatogràfica, s'ionitzaran, però el petit excés d'energia no produirà una gran varietat de fragments de l'ió molecular. Aquesta particularitat facilita el fet de treballar amb registre selectiu d'ions a través dels ions moleculars i permet guanyar sensibilitat en la detecció. D'altra banda, l'especial composició isotòpica del clor donaria, per a cada ió molecular, com a mínim dos pics amb relació massa/càrrega M i $M+2$, si el congènere en qüestió tingués tan sols un àtom de clor. Amb la multiplicitat d'àtoms de clor dels diferents congèneres, l'entorn de l'ió molecular es complica; a més, cal tenir en compte la presència dels congèneres marcats amb ^{13}C .

El registre selectiu d'ions múltiple

El fet de poder registrar selectivament diferents ions, que corresponen a les diverses substàncies que surten del CG i que

entren dins la cambra de ionització de l'espectròmetre de masses d'alta resolució, és un dels recursos de l'espectrometria de masses d'alta resolució per augmentar la sensibilitat. Per tal que l'espectròmetre de masses d'alta resolució pugui passar de focalitzar un ió M_i , que interessa, a un altre M_j , que també interessa, cal que el camp magnètic B (figura 10) o bé el camp elèctric E s'ajustin al valor adequat perquè el feix de cada ió coincideixi amb l'esclatxa del detector. Aquest ajust

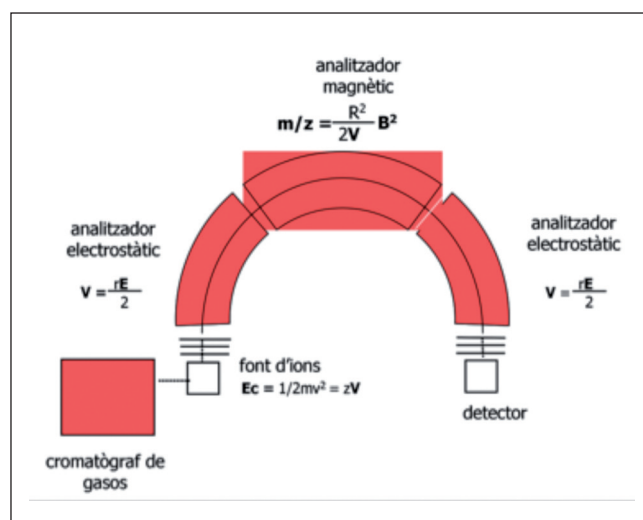


FIGURA 10. Esquema d'un espectròmetre de masses d'alta resolució amb configuració EBE.

s'ha de realitzar en un lapse de temps inferior a la diferència de temps de retenció de dos congèneres consecutius en l'elució cromatogràfica.

El temps d'ajust del camp magnètic és més llarg que el del camp elèctric, que és pràcticament instantani. Per a compostos amb temps de retenció pròxims (i, per tant, amb ions moleculars semblants), la modificació de la focalització es realitza a través de modificacions del camp elèctric (E), tot mantenint constant el valor del camp magnètic del segon sector (B). Quan els ions a focalitzar corresponen a compostos de temps de retenció molt diferents i, per tant, amb ions moleculars molt diferents, cal variar el valor del camp magnètic. Tot aquest procés es realitza mitjançant el corresponent programa de l'ordinador de control, dins el qual s'han introduït els valors de massa/càrrega dels ions a registrar selectivament. No cal dir que el mateix ordinador, amb el corresponent programari, permet tractar adequadament tota la informació que ofereix el cromatograma de registre selectiu dels ions escollits per obtenir la informació analítica desitjada per poder elaborar l'informe corresponent.

Preparació de la mostra

La primera etapa consisteix a extreure els contaminants de la mostra (dioxines, furans i PCB), que, pel seu caràcter lipòfil, s'extreuen amb Soxhlet i un solvent apolar. L'extracte obtingut es purifica i es fracciona en una columna de Florisil o carbó. S'obté una primera fracció amb els PCB, que són els més apolars, i una segona fracció amb les dioxines i els furans. L'esquema de la figura 11 informa sobre el mètode d'obtenció de l'extracte d'aquests contaminants de la mostra. Al final d'aquest procés d'extracció, es disposa de dos extractes: un que conté els PCB i un altre en el qual hi ha les dioxines i els furans. Després d'eliminar acuradament les restes de l'últim dissolvent amb corrent de N_2 , es disposa d'un extracte d'uns 15-20 μ l de cada fracció.

Per a una valoració quantitativa de màxima fiabilitat, cal la utilització de dos patrons interns. El primer és una barreja de patrons dels congèneres que es volen determinar, marcats amb ^{13}C i de concentració coneguda. Un volum acuradament mesurat de la dissolució d'aquests patrons s'afegeix a una alíquota de la mostra a analitzar. Aquests patrons tenen com a finalitat resoldre el problema de la pèrdua d'analits al llarg del procés d'extracció, purificació i fraccionament, atès que

aquests patrons patiran les mateixes pèrdues que els analits, ja que són químicament idèntics a aquests i separables en l'espectròmetre de masses pel fet de ser de $^{13}C_{12}$, en lloc de $^{12}C_{12}$. Els analits es podran referir quantitativament a la mostra per relació amb els patrons en el cromatograma, registrat a l'espectròmetre de masses d'alta resolució, atès que es coneix la quantitat exacta dels patrons que s'han introduït a l'alíquota de la mostra.

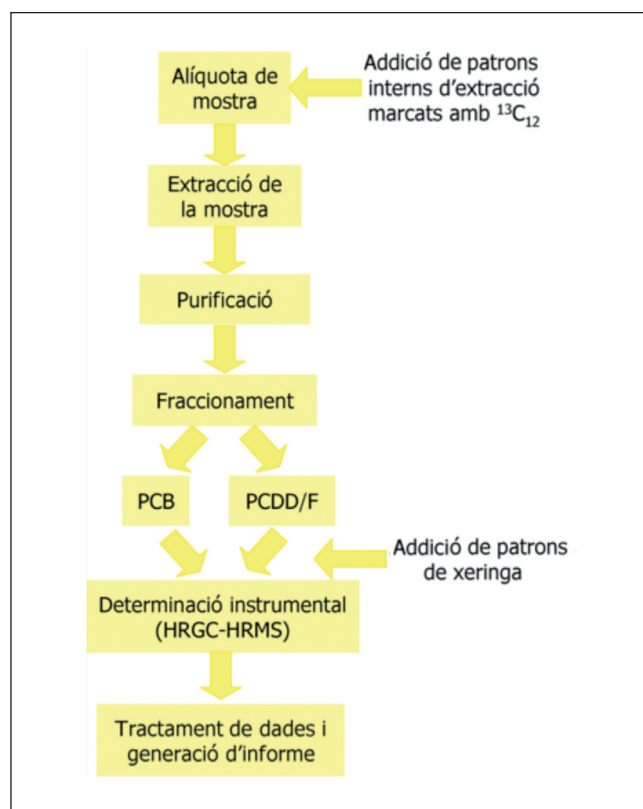


FIGURA 11. Esquema de l'anàlisi de dioxines, furans i PCB.

El segon patró intern, o «patró de xeringa», té com a objectiu reduir la incertesa de la quantitat d'extracte injectada al CG, que normalment és d'entre 1 i 5 μ l, que es mesuren amb un error considerable. El «patró de xeringa» consisteix en dos congèneres determinats, també marcats amb $^{13}C_{12}$, que no formen part de l'altre patró, i s'addiciona en una quantitat perfectament coneguda a l'últim extracte d'uns 15 μ l immediatament abans de ser injectat al cromatògraf. Al cromatograma es determina quantitativament la relació del senyal dels analits i dels patrons. Mitjançant els patrons adicionats a l'alíquota de la mostra, s'obté la concentració dels contaminants a la mostra objecte de l'anàlisi, mentre que, en saber la

quantitat de «patró de xeringa» addicionada a l'extracte, s'obté amb una precisió acceptable la recuperació.

D'on procedeix la majoria de les mostres que poden contenir dioxines, furans i PCB?

En el medi ambient, les dioxines i els furans es troben en quantitats molt baixes, ja que es produeixen, o s'han format, a causa de fenòmens naturals que generen aquestes substàncies en quantitats molt petites. No obstant això, els éssers humans podem generar aquests contaminants amb el nostre comportament, tal com s'ha dit anteriorment. La contaminació per PCB és quasi exclusivament de tipus antropogènic, més concretament, provocada per les activitats de tipus industrial. El cas de la contaminació per DDT també és de tipus antropogènic, si bé la seva dispersió està relacionada amb l'activitat agrícola i, indirectament, amb la sanitària.

Per aquestes raons, entre d'altres, s'investiga especialment la presència de dioxines, furans i PCB en:

- Emissions atmosfèriques (especialment, de plantes incineradores de residus).
- Residus en general (cendres, afluents aquosos, fangs de depuradora, etc.).
- Sòls, sediments fluvials o marins, vegetació en general de zones especialment sensibles.
- Aire (especialment, de zones urbanes i industrials).
- Productes d'alimentació humana i animal (pinsos i matèries primeres per a la seva producció i aliments per al consum humà).

Un cas concret: presència de dioxines i furans en mostres de formatge mozzarella

Entre el març i l'abril de 2008, es va disparar l'alerta sobre la presència de dioxines i furans en *mozzarelles* italianes. Cal remarcar que aquest formatge és de gran consum a Itàlia i també un important producte d'exportació. L'origen de la *mozzarella* i el principal lloc de producció és la Campània, amb Nàpols com a capital. Deixant a part el consum directe d'aquest formatge, cal recordar que és un dels principals ingredients de la *pizza*. Per tant, la possible presència de dioxines a la *mozzarella* va crear una gran inquietud, especialment a Itàlia, un país ja escarmentat pels casos de cloracne causats pel núvol tòxic que contenia dioxines i furans produït en l'accident de la planta detriclorofenol de Seveso.

Com a resposta a aquesta alarma, estesa a tot Europa, a l'Institut Químic de Sarrià es va decidir de realitzar un control de les *mozzarelles* que es trobaven al mercat. Es van comprar onze *mozzarelles* en establiments de Barcelona. L'origen de les mostres va ser el següent: tres d'Espanya, una de Dinamarca i set d'Itàlia. De les onze, quatre procedien de llet de búfala i set, de llet de vaca.

Les mostres es van analitzar d'acord amb el mètode que s'ha comentat. Els resultats van posar de manifest que, si bé es van trobar dioxines i furans en totes, en cap d'elles no s'arribava al nivell d'alerta de 2 pg TEQ/g de greix i, per tant, encara menys al nivell màxim permès de 3 pg TEQ/g de greix. No obstant això, es va veure que, d'entre les mostres analitzades, les

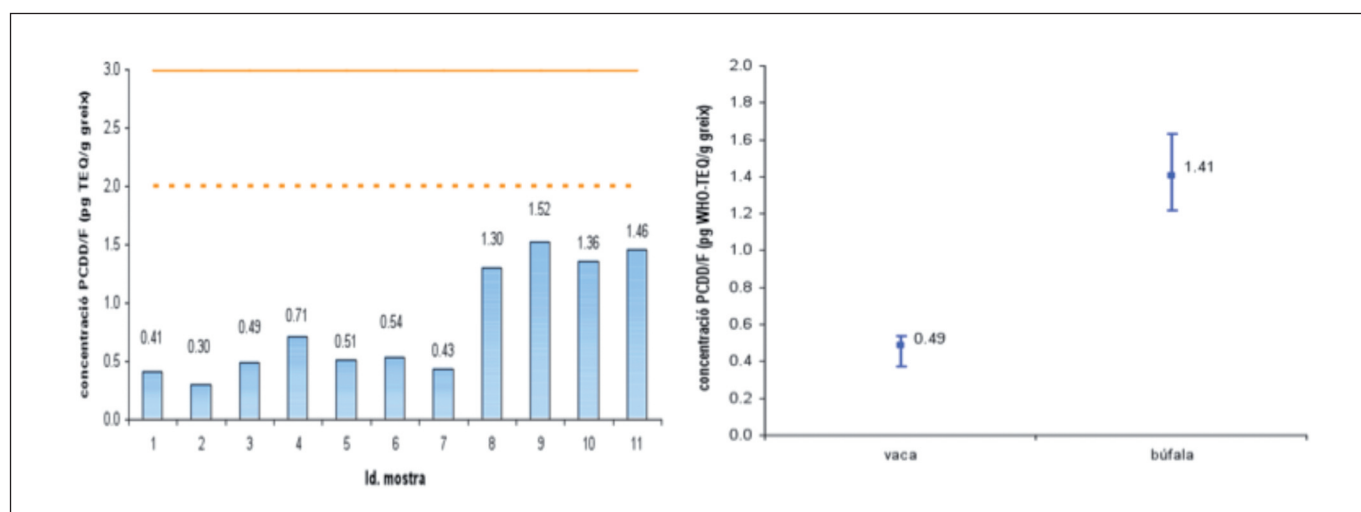


FIGURA 12. Resultats obtinguts en les anàlisis de formatge *mozzarella*, comparades amb els nivells d'intervenció i màxims i comparades per tipus de llet.

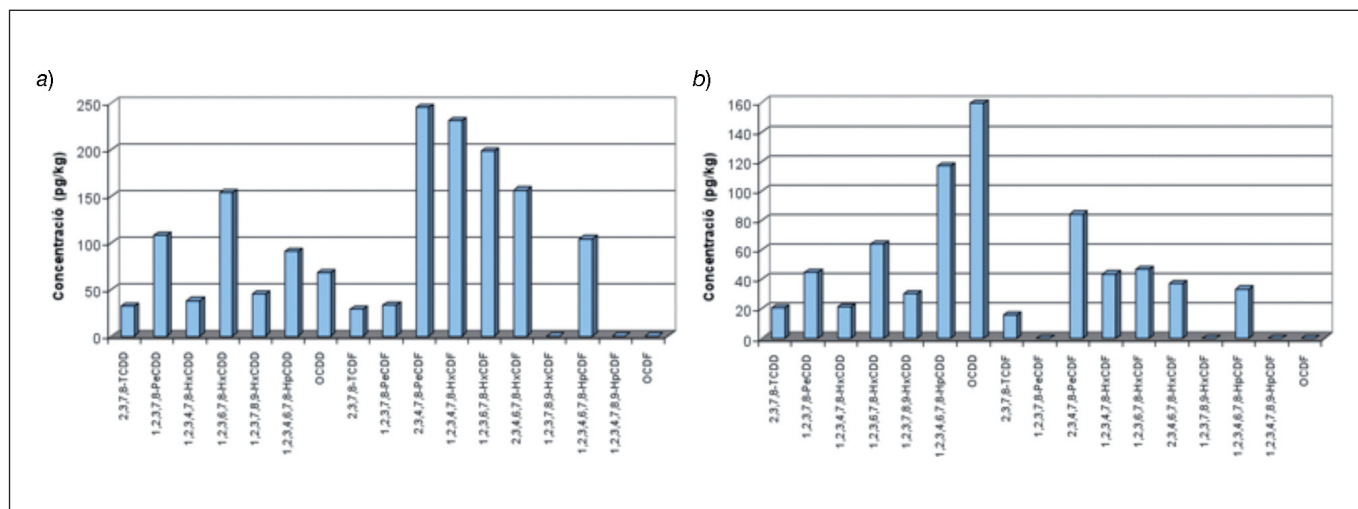


FIGURA 13. Perfils dels congèneres 2,3,7,8-clorosubstituïts de les mostres de: a) mozzarella de búfala i b) mozzarella de vaca.

obtingudes de llet de búfala (mostres 8, 9, 10 i 11) tenien uns nivells més alts que les de llet de vaca. Als gràfics de la figura 12 es representen aquests resultats.

A la figura 13 es representen els perfils dels congèneres 2,3,7,8-clorosubstituïts, que són els més tòxics, a les mozzarelles de búfala i de vaca.

S'hi observa que, en el cas de les búfales, predominen els furans de baix grau de cloració, mentre que, en el de les vaques, les dioxines d'alt grau de cloració són les predominants. El perfil detectat a les mozzarelles de búfala recorda en gran mesura els perfils detectats en mostres de contaminació ambiental per dioxines i furans. La figura 14 correspon a una



FIGURA 14. Búfals pasturant.¹⁹

fotografia de búfales en el seu ambient natural de pastura, la qual cosa pot insinuar una possible major absorció de contaminants lipòfils del medi ambient per part d'aquests bòvids.

Referències i altres fonts

- [1] <<http://es.wikipedia.org/wiki/cloro>> [23/02/2010]
- [2] Carlson, R. *Silent spring*. Houghton Mifflin: Boston, 1962.
- [3] UNEP Chemicals. *Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances*. <<http://www.chem.unep.ch/pts>>
- [4] Bernes, C. *Persistent Organic Pollutants*. Swedish Environmental Protection Agency: Estocolm, 1990.
- [5] Rodríguez Larena, M. C. Tesi doctoral, IQS, Universitat Ramon Llull, 1996.
- [6] Broto Puig, F. Tesi doctoral, IQS 1992.
- [7] Lovelock, J. E.; Lipsky S. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 431.
- [8] Lovelock, J. E. *Gaia, una nueva visión sobre la Tierra*. Orbis: Barcelona, 1985.
- [9] Tsi, A. Treball final de carrera. IQS, 1984.
- [10] Maggs, R. J.; Joynes, P. L.; Davies, A. J.; Lovelock J. E. *Anal. Chem.* 1971, 43, 1966.
- [11] Gassiot, M.; Díaz-Marot, A.; Viñals-Aznar, P.; Ros, J. *Bol. Inst. Oceanog.* 1984, 1, 141.
- [12] Vegeu ref. 6.
- [13] Zobel, M. G. R. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1974, 57, 791.
- [14] González-Sabaté, L. Tesi doctoral. IQS, 1983.

[15] Ballschmitter, K.; Bacher, R.; Mennel, A.; Fischer, R.; Riehle, U.; Swerev, M. *J. High Resol. Chromatogr.* **1992**, *15*, 260.

[16] Jover, E. *Revista de la Societat Catalana de Química* **2007**, *8*, 55.

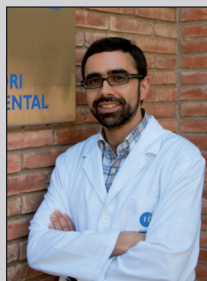
[17] NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society). *International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds*. Informe núm. 176, 1988.

[18] Berg, M. van den; Birnbaum, L.; Bosveld, A. T. C.; Brunström, B.; Cook, P.; Feeley, M.; Giesy, J. P.; Harnberg, A.; Hasegawa, R.; Kennedy, S. W.; Kubiak, T.; Larsen, J. C.; Leeuwen, F. X. R. van; Liem, A. K. D.; Nolt, C.; Peterson, R. E.; Poellinger, L.; Safe, S.; Schrenk, D.; Tillitt, D.; Tysklind, M.; Younes, M.; Waern, F.; Zacharewski T. *Environ. Health Perspect.* **1998**, *106*, 775.

[19] <http://es.wikipedia.org/wiki/Bubalus_bubalis> [23/02/2010]



M. Gassiot



J. Díaz



F. Broto



L. Comellas

Miquel Gassiot és professor emèrit de la Universitat Ramon Llull a l'IQS, Departament de Química Analítica, i acadèmic numerari de la RACA de Barcelona.

Jordi Díaz és professor titular de la Universitat Ramon Llull a l'IQS, Departament de Química Analítica, i cap del Laboratori de Dioxines de l'IQS.

Francesc Broto és professor catedràtic de la Universitat Ramon Llull a l'IQS, Departament de Química Analítica, i cap de la Secció de Cromatografia de l'IQS.

Lluís Comellas és professor catedràtic de la Universitat Ramon Llull a l'IQS, Departament de Química Analítica, i vicerector de Recerca i Innovació de la mateixa Universitat.