

## Residuos de contaminantes orgánicos de diferentes orígenes en Navarra

### *Organic pollutant residues of different origins in Navarra*

P. Fraile, J. A. Pérez de Ciriza, I. Sáiz Martín, M. Izu, E. González Peñas, J. L. Rodrigo Inchusta

#### RESUMEN

Se analizaron residuos de policlorobifenilos, de trihalometanos mediante GC-ECD y de herbicidas mediante HPLC-PAD en muestras procedentes de Navarra.

Se detectó policlorobifenilos ( $0,30 \pm 0,05$  y  $0,11 \pm 0,05$   $\mu\text{g/l}$ ) en dos de las 106 aguas analizadas. Se analizó 66 muestras de alimentos, y sólo se halló policlorobifenilos en 8 muestras de trucha (no similares a dioxinas: 21-194  $\mu\text{g/kg}$  de grasa; similares a dioxinas: 41-139  $\mu\text{g/kg}$  de grasa). De 107 grasas analizadas, se encontró policlorobifenilos no similares a dioxinas en dos de ellas ( $27 \pm 5$  y  $30 \pm 5$   $\mu\text{g/kg}$ ). De un total de 94 piensos, se detectó policlorobifenilos en todas las muestras (12) de pienso para acuicultura y sus materias primas; la concentración de policlorobifenilos no similares a dioxinas varió en el intervalo 8-247  $\mu\text{g/kg}$  de grasa; la de los similares a dioxinas, entre 18 y 107  $\mu\text{g/kg}$  de grasa. La contaminación por policlorobifenilos del pescado de acuicultura pudo deberse a los piensos utilizados en estas explotaciones.

La concentración media de trihalometanos en las aguas de la Ribera de Navarra ( $44 \pm 4$   $\mu\text{g/l}$ ) fue superior a la de la zona media ( $16 \pm 1$   $\mu\text{g/l}$ ) y a la de la montaña ( $12 \pm 1$   $\mu\text{g/l}$ ). La concentración del 99% de las muestras cumple la normativa sobre halometanos. Se observó una relación entre la turbidez y la concentración de trihalometanos.

Sólo se detectó un herbicida (cianazina) en una de las 135 muestras de agua analizadas, con una concentración ( $0,4 \pm 0,2$   $\mu\text{g/l}$ ) que superaba el límite establecido.

La utilización de técnicas confirmatorias (GC-MS, HPLC-MS/MS) permitiría convalidar estos resultados, y ampliar el número de compuestos analizados.

**Palabras clave.** Policlorobifenilos. Herbicidas. Trihalometanos. Agua. Alimentos.

#### ABSTRACT

An analysis was made of residues of polychlorobiphenyls and trihalomethanes through GC-ECD and of herbicides through HPLC-PAD in samples proceeding from Navarra.

Polychlorobiphenyls were detected ( $0.30 \pm 0.05$  and  $0.11 \pm 0.05$   $\mu\text{g/l}$ ) in two of the 106 water samples analysed. Sixty-six food samples were analysed, and polychlorobiphenyls were only found in 8 samples of trout (dissimilar to dioxins: 21-194  $\mu\text{g/kg}$  of fat; similar to dioxins: 41-139  $\mu\text{g/kg}$  of fat). Of 107 fat samples analysed, polychlorobiphenyls dissimilar to dioxins were detected in two ( $27 \pm 5$  and  $30 \pm 5$   $\mu\text{g/kg}$ ). Out of a total of 94 feed samples analysed, polychlorobiphenyls were detected in all the samples (12) of feed for aquaculture and their raw materials; the concentration of polychlorobiphenyls dissimilar to dioxins varied by an interval of 8-247  $\mu\text{g/kg}$  of fat; polychlorobiphenyls similar to dioxins, between 18 and 107  $\mu\text{g/kg}$  of fat. Contamination by polychlorobiphenyls of the fish from aquaculture could be due to the feed used in these exploitations.

The average of trihalomethanes in the waters of the southern zone of Navarra ( $44 \pm 4$   $\mu\text{g/l}$ ) was higher than those of the middle zone ( $16 \pm 1$   $\mu\text{g/l}$ ) and the mountain zone ( $12 \pm 1$   $\mu\text{g/l}$ ). The concentration of 99% of the samples fulfilled the norms on halomethanes. A relation was observed between muddiness and the concentration of trihalomethanes.

Herbicide (cyanazine) was only detected in one of the 135 samples of water analysed, with a concentration of ( $0.4 \pm 0.2$   $\mu\text{g/l}$ ) which exceeded the established limit.

The use of confirmation techniques (GC-MS, HPLC-MS/MS) would make it possible to validate these results and to expand the number of compounds analysed.

**Palabras clave.** Polychlorobiphenyls. Herbicides. Trihalomethanes. Water. Food.

*An. Sist. Sanit. Navar.* 2005; 28 (2): 247-256.

Sección de Laboratorio de Salud Pública. Instituto de Salud Pública. Pamplona.

Aceptado para su publicación el 20 de abril de 2005.

Este estudio ha sido financiado por el Departamento de Salud del Gobierno de Navarra. Debe agradecerse la colaboración de la Sección de Inspección de Salud Pública e Higiene Alimentaria del Instituto de Salud Pública, así como la del personal del Laboratorio de Salud Pública.

#### Correspondencia:

Pablo Fraile Jiménez de Maquirriain  
Sección de Laboratorio de Salud Pública  
Instituto de Salud Pública  
C/ Leyre nº 5  
31003 Pamplona  
Tfno.: 848 421470  
E-mail: pfrailej@cfnavarra.es

## INTRODUCCIÓN

Los organismos públicos y las autoridades reguladoras tienen entre sus competencias el control de los residuos de contaminantes orgánicos en los alimentos y en las aguas de consumo público, debido a su posible repercusión en la salud humana. Hay grupos de contaminantes sobre los que existe un interés emergente, y que no han sido estudiados de forma sistemática en Navarra. Entre ellos se cuentan los policlorobifenilos (PCB), los trihalometanos (THM) y los herbicidas.

Los PCB son compuestos organoclorados producidos por síntesis. En función de la posición y del grado de sustitución por cloro en los anillos aromáticos pueden obtenerse 209 policlorobifenilos diferentes (congéneres). Se han usado extensamente como refrigerantes en transformadores eléctricos, lubricantes, plastificantes, etc. Los PCB son compuestos lipófilos resistentes frente a los procesos químicos y biológicos de transformación, persisten en el medio y se acumulan en la cadena alimenticia. Estos compuestos pueden clasificarse en función de sus propiedades toxicológicas, ya que 12 de ellos poseen características toxicológicas similares a las de las dioxinas, y el resto de los congéneres tiene toxicidades diferentes. Por el momento, la Unión Europea no ha fijado contenidos máximos para los PCB similares a dioxinas, dada la escasez de datos disponibles sobre su prevalencia. Las autoridades europeas han establecido la necesidad de generar datos sobre la presencia de PCB similares a las dioxinas en una amplia gama de alimentos, para obtener información acerca de las tendencias temporales de la presencia de estas sustancias en los productos alimenticios<sup>1</sup>.

El carácter apolar de los PCB, motivó que al realizar la selección de los tipos de muestra que serían analizados en este trabajo, se tuviera en cuenta el contenido en grasa de los mismos. Los resultados de los estudios realizados por Bennet<sup>2</sup> y Duarte-Davidson y Jones<sup>3</sup> mostraron que los alimentos con alto contenido en grasa (productos cárnicos, lácteos, y especialmente el pescado) son los que aportan las mayores concentraciones de PCB a la dieta humana. Por otro lado, el precedente de la

crisis de las dioxinas de Bélgica en 1999, hace muy recomendable la inclusión de muestras de piensos dentro del ámbito del estudio. Como consecuencia de esta crisis la Unión Europea estableció para la suma de siete PCB un límite provisional de 200 µg/kg en la grasa de los alimentos implicados.

Aunque la presencia de PCB en el agua de bebida es poco probable, algunos trabajos<sup>4</sup> han puesto de manifiesto que pueden encontrarse estos compuestos en los sedimentos de los sistemas de suministro de agua. Por ello, también se han incluido en este trabajo muestras de agua de abastecimiento.

Los trihalometanos (cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo) son los productos resultantes de la desinfección más frecuentes en el agua. Las aguas de abastecimiento, de forma natural, contienen materia orgánica, que en buena parte está compuesta por ácidos húmicos y fúlvicos. El cloro añadido durante los tratamientos de potabilización del agua reacciona con la materia orgánica y con el anión bromuro, dando lugar a la formación de THM. La naturaleza y concentración de los halometanos formados parece depender de varios factores; entre ellos se cuentan la concentración de cloro, la naturaleza y concentración de materia orgánica, la concentración de anión bromuro, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto<sup>5</sup>. Consecuentemente, cabría esperar variaciones geográficas y estacionales en los niveles de halometanos de las aguas. Hasta el año 2003, en España no se habían establecido niveles máximos admisibles para los trihalometanos. El Real Decreto 140/2003<sup>6</sup>, en el que se establecen los criterios sanitarios del agua de consumo humano, fija un contenido máximo para la suma de las concentraciones de halometanos de 150 µg/l, que en 2009 pasará a ser 100 µg/l.

Los herbicidas utilizados en las prácticas agrícolas, encaminadas a proporcionar mayores rendimientos en la producción de vegetales, pueden ocasionar contaminaciones. Las características físico-químicas de las materias activas de las formulaciones de herbicidas, las propiedades de los

suelos a los que se aplican, el régimen de lluvias, la topología y los vientos dominantes de la zona, condicionan la posible migración de las mismas al medio acuático. La Agencia Europea de Medio Ambiente ha puesto de manifiesto la importancia del problema de la contaminación del suministro de agua destinada al consumo humano por fitosanitarios en muchos países europeos.

De acuerdo con los datos del Instituto Técnico de Gestión Agrícola de Navarra (ITGA), se aplican al año en la Comunidad Foral aproximadamente 180.000 kg de herbicidas. Por ello, se consideró oportuna la obtención de datos acerca de la eventual presencia de herbicidas en las aguas de consumo de Navarra. Se seleccionaron 7 compuestos para este estudio: 2,4-D, metribuzina, metil imazametabenz, cianazina, clortoluron, isoproturon y terbutrina. Esta selección se realizó de acuerdo con los datos internos facilitados por el ITGA, acerca de su utilización en agricultura extensiva (principalmente, en cultivos de cereal de la Zona Media de Navarra), que comporta el mayor tonelaje de aplicación de herbicidas. De acuerdo con estos datos, puede estimarse que las siete materias activas citadas suponen alrededor del 55% en peso del total de herbicidas aplicados en Navarra. El Real Decreto 140/2003, en el que se establecen los criterios sanitarios del agua de consumo humano, fija un contenido máximo para el total de plaguicidas de 0,50 µg/l, y para cada plaguicida individual, una concentración máxima de 0,10 µg/l.

En relación con lo expuesto anteriormente, cabe establecer los siguientes objetivos para este estudio:

1. Analizar en muestras de alimentos, piensos y aguas procedentes de Navarra, los siguientes compuestos:
  - a) Policlorobifenilos no similares a dioxinas; 2, 4, 4'-triclorobifenilo (congénere 28); 2, 2', 5, 5'-tetraclorobifenilo (congénere 52); 2, 2', 4, 5, 5'-pentaclorobifenilo (congénere 101); 2, 3', 4, 4'; 2, 2', 3, 4, 4', 5'-hexaclorobifenilo (congénere 138); 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexaclorobifenilo (congénere 153) y 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-heptaclorobifenilo (congénere 180).
  - b) Policlorobifenilos similares a dioxinas: 3, 3', 4, 4'-tetraclorobifenilo (congénere 77); 3, 4, 4', 5-tetraclorobifenilo (congénere 81); 2, 3, 4, 4', 5-pentaclorobifenilo (congénere 114); 2, 3', 4, 4', 5-pentaclorobifenilo (congénere 118); 2', 3, 4, 4', 5-pentaclorobifenilo (congénere 123); 2, 3, 3', 4, 4'-pentaclorobifenilo (congénere 105); 3, 3', 4, 4', 5-pentaclorobifenilo (congénere 126); 2, 3, 3', 4, 4', 5-hexaclorobifenilo (congénere 157); 3, 3', 4, 4', 5, 5'-hexaclorobifenilo (congénere 169) y 2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-heptaclorobifenilo (congénere 189).
2. Analizar trihalometanos (clorofor-mo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo) en muestras de agua de abastecimiento, para determinar sus niveles en Navarra y las posibles variaciones estacionales.
3. Analizar residuos de herbicidas (2,4-D, metribuzina, metil imazametabenz, cianazina, clortoluron, isoproturon y terbutrina) en aguas de Navarra, para establecer los niveles de los mismos, y las eventuales variaciones estacionales.
4. Valorar los resultados obtenidos desde el punto de vista del riesgo sobre la Salud Pública.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Material

Para realizar este trabajo se han utilizado muestras de agua de abastecimiento, de alimentos y de piensos utilizados en explotaciones ganaderas, todas ellas procedentes de la Comunidad Foral de Navarra. Las alícuotas necesarias para el estudio se tomaron de muestras aportadas por la Sección de Inspección de Salud Pública e Higiene de los Alimentos.

Los patrones cromatográficos de PCB, herbicidas y trihalometanos fueron suministrados por la firma Dr. Ehrenstorfer.

Los reactivos utilizados fueron de calidad para análisis.

## Métodos

### **Análisis de policlorabifenilos en aguas y alimentos**

La preparación de las muestras se basó en los métodos de Garrido y col<sup>8,9</sup> y Hernández y col<sup>10</sup>. Para la realización de los análisis cromatográficos de los extractos de aguas, alimentos y piensos se utilizó un cromatógrafo de gases Varian Star 3400 provisto de un inyector automático Varian 8200 y detector ECD. La columna capilar utilizada fue una J&W Scientific DB-1701, de 30 m, 0,25 mm d.i., y 0,25 µm de espesor de fase estacionaria. Se utilizaron dos métodos cromatográficos para la separación de PCB. Uno de ellos se aplicó a la separación de 6 congéneres no similares a dioxinas. La temperatura inicial del horno fue 50°C, y se subió a 30°C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 218°C, que se mantuvieron 36 min. A continuación se subió a 30°C min<sup>-1</sup> hasta 250°C, y se mantuvieron 5 min.

Se utilizó otro método para la separación de los 10 congéneres similares a dioxinas. La temperatura inicial del horno fue 50°C, y se subió a 30°C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 218°C, que se mantuvieron 36 min. A continuación se subió a 30°C min<sup>-1</sup> hasta 250°C, y se mantuvieron 10 min.

En ambos métodos, la temperatura del inyector fue de 280°C y la del detector fue 300°C. El gas portador fue N<sub>2</sub> con un caudal de 0,24 ml/min, y se realizó una inyección de 3 µl en modo splitless (sin división de flujo). La identificación y cuantificación de los picos cromatográficos se realizó mediante la comparación de las áreas y los tiempos de retención relativos con los tiempos y áreas obtenidas de patrones cromatográficos de los dieciséis congéneres de PCB, a concentraciones comprendidas en el intervalo 4-125 µg/kg.

El límite de cuantificación (LQ) quedó establecido en 4 µg/kg de grasa para cada uno de los congéneres en alimentos y piensos, y en 0,05 µg/l para cada uno de los congéneres en agua.

En cualquier caso, los datos obtenidos mediante GC-ECD no deberían considerarse definitivos; la utilización de una técnica de detección espectroscópica (GC-MS) mejoraría la especificidad instrumental, permitiendo la confirmación de los resultados obtenidos.

### **Análisis de trihalometanos en aguas de consumo**

Las muestras de agua se recogieron en recipientes de vidrio. Por cada 100 ml de agua se añadió aproximadamente 1 g de tiosulfato sódico para eliminar el cloro existente. La alícuota para análisis (10 ml) se concentró mediante extracción líquido-líquido, utilizándose 1 ml de pentano para la extracción de bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo y 1 ml de hexano para la de cloroformo. La elección del pentano o hexano según el tipo de THM a extraer, estuvo condicionada por la minimización de interferencias procedentes de estos disolventes.

Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian Star 3400 provisto de un inyector automático Varian 8200 y detector ECD. La columna capilar utilizada fue una J&W Scientific DB-5, de 30 m, 0,25 mm d.i., y 0,25 µm de espesor de fase estacionaria. El gas portador fue N<sub>2</sub> con un caudal de 0,24 ml/min. Se realizó una inyección de 3 µl en modo splitless (sin división de flujo). La identificación y cuantificación de los picos cromatográficos se realizó mediante la comparación, respectivamente, de los tiempos de retención y las áreas con los obtenidos con patrones cromatográficos, en un intervalo de concentración equivalente a 10-500 µg/l en agua.

El límite de cuantificación (LQ) quedó establecido en 10 µg/l para cada uno de los trihalometanos.

### **Análisis de herbicidas en agua**

Los métodos de extracción y purificación, así como el de análisis cromatográfico se basaron en los utilizados por Carabias y col<sup>7</sup>. Para la realización de los análisis se utilizó un cromatógrafo de líquidos Waters equipado un detector PDA M996. La columna utilizada fue una Supelcosil LC8 DB (Supelco), de 15 cm y 4,6 mm.

Se utilizó como fase móvil una mezcla de dos eluyentes, A y B (A: acetonitrilo; B: acetato amónico 1 mM). El gradiente partió de un mezcla A:B (25:75), que pasó a A:B (70:30) en 75 minutos. El caudal fue 0,8 ml/min, y se realizó una inyección de 150 µl. La identificación y cuantificación de los picos cromatográficos se realizó mediante la comparación de las áreas y los tiempos de retención con los tiempos y áreas obtenidas de patrones cromatográficos de los herbicidas, a concentraciones comprendidas en el intervalo 0,1-100 µg/l. La confirmación espectral se realizó por comparación de los espectros UV-VIS de los picos obtenidos. El intervalo de  $\lambda$  de barrido fue 190-400 nm. Los resultados positivos se confirmaron mediante co-cromatografía.

El límite de cuantificación (LQ) quedó establecido en 0,05 µg/l para 2,4-D; 0,1 µg/l para metil imazametabenz, metribuzina, clortoluron e isotroturon; 0,2 µg/l para cianazina, y 0,5 µg/l para terbutrina.

#### **Otros parámetros en las muestras de agua**

Se analizó también cloro libre (*in situ*), y turbidez, utilizando técnicas analíticas colorimétricas y ópticas.

#### **Validación de los métodos analíticos**

Todos los métodos analíticos del utilizados en el estudio fueron validados previamente para sus diferentes parámetros. Estas validaciones proporcionaron los valores de precisión que se han utilizado en la expresión de resultados.

## **RESULTADOS**

### **Residuos de PCB**

Se analizaron PCB similares a dioxinas en 42 muestras de aguas; no se detectó la presencia de estos compuestos en ninguna de ellas. Por otro lado, no se detectó la presencia de PCB no similares a dioxinas en 62 de las 64 muestras de agua analizada. Se encontró PCB en dos muestras de agua ( $0,30 \pm 0,05$  y  $0,11 \pm 0,05$  µg/l). Ambas muestras procedían de un abastecimiento provisional de una localidad del noroeste de Navarra, y fueron tomadas con quince

días de diferencia. Como consecuencia de estos resultados, se realizó un seguimiento sobre el agua de esta localidad. Una vez restablecido el abastecimiento habitual de agua, los resultados de los análisis fueron negativos.

Se analizó PCB en un total de 66 muestras de alimentos procedentes de Navarra, distribuidos en los siguientes grupos: 24 productos cárnicos, 13 huevos y ovoproductos, 20 leches y productos lácteos y 9 truchas procedentes de acuicultura. Los resultados de los análisis fueron negativos para los PCB similares y no similares a dioxinas en todas las muestras de productos cárnicos, huevos, ovoproductos, leche y productos lácteos.

Las únicas muestras de alimentos en las que se hallaron PCB fueron las de trucha; se detectaron estos compuestos en 8 de las 9 muestras analizadas. La concentración de PCB no similares a dioxinas hallada en las muestras positivas varió en el intervalo 21-194 µg/kg. Tan sólo una de estas concentraciones ( $194 \pm 35$  µg/kg) podría superar los 200 µg/kg de grasa. En todas las muestras en las que se había detectado PCB no similares a dioxinas, se encontró PCB similares a dioxinas. La suma de la concentración de PCB similares a dioxinas encontradas en las muestras de trucha varió en el intervalo 41-139 µg/kg.

En las muestras de trucha en las que se analizaron los dos grupos de PCB, las concentraciones totales de los PCB similares a dioxinas fueron superiores a las de los PCB no similares a dioxinas.

Se analizó un total de 107 muestras de grasa animal, obtenidas en matadero, y pertenecientes a diferentes géneros de animales de abasto: porcino, bovino, ovino, equino y aviar. Se detectaron PCB no similares a dioxinas tan sólo en 2 muestras, que procedían de animales de los géneros ovino y equino ( $27 \pm 5$  y  $30 \pm 5$  µg/kg). No se hallaron PCB similares a dioxinas en ninguna de las muestras.

Se analizaron 94 muestras de pienso y sus materias primas, tomadas en explotaciones ganaderas y piscícolas de Navarra. Se detectó PCB no similares a dioxinas en 12 muestras. Las concentraciones más altas se encontraron en muestras de pienso

so para acuicultura; tan sólo una de estas concentraciones ( $247 \pm 47$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  de grasa) podría superar los 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de grasa.

Se detectó PCB similares a dioxinas en 9 muestras. La suma de las concentraciones de PCB similares a dioxinas varió en el intervalo 18-107  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . La concentración más alta ( $107 \pm 22$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  de grasa) fue hallada en una muestra de harina de pescado. Seis de las 9 muestras fueron muestras de pienso para acuicultura; otras dos lo fueron de materias primas basadas en derivados de pescado, y la única muestra de pienso positiva no relacionada con la acuicultura fue un pienso para aves ( $18 \pm 4$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  de grasa).

### Residuos de trihalometanos

Se analizó un total de 170 muestras de agua, que procedían de las redes de abastecimiento de 125 localidades de Navarra. En algunos de estos puntos, se repitió la toma de muestras a lo largo del estudio, para obtener información relativa a la evolución temporal de las concentraciones de trihalometanos. Los resultados obtenidos se presentarán atendiendo al origen de las muestras; con este fin, se han diferenciado tres zonas geográficas de Navarra: montaña, zona media y ribera. En la tabla 1 se han resumido los resultados obtenidos durante los años 2001, 2002 y 2003, en las zonas mencionadas. La concentración de 2 de las 170 muestras, procedentes respectivamente de la zona media ( $181 \pm 9$   $\mu\text{g}/\text{l}$ ) y de la ribera ( $215 \pm 21$   $\mu\text{g}/\text{l}$ ), superó el límite de 150  $\mu\text{g}/\text{l}$ , establecido en la normativa a partir del año 2004. En el citado abastecimiento de la ribera, se realizaron otros tres muestreos, en los que se alcanzaron concentraciones de  $104 \pm 6$ ,  $84 \pm 7$  y  $64 \pm 4$   $\mu\text{g}/\text{l}$ . Además de estos muestreos sucesivos, se

realizaron otros dos seguimientos estacionales en puntos de la zona media y de la montaña. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2, junto con el cloro libre y la turbidez de estas muestras.

En lo que se refiere a los compuestos individuales, el halometano mayoritario en las tres zonas geográficas fue el bromodiodorometano, tanto en el porcentaje de muestras en que se detectó, como en su concentración media. Puede establecerse para las concentraciones medias y los porcentajes de muestras positivas la pauta general: bromodiodorometano > cloroformo > dibromodiodorometano > bromoformo.

### Residuos de herbicidas

Se analizó un total de 135 muestras de agua, que procedían de redes de abastecimiento, sondeos y canales de 101 localidades de Navarra.

Sólo se detectó un herbicida (cianazina) en una de las 135 muestras de agua analizadas; la concentración hallada fue de  $0,4 \pm 0,2$   $\mu\text{g}/\text{l}$ . El agua en que se detectó este herbicida procedía de un pozo que antiguamente servía como abastecimiento de una localidad del sur de Navarra, y que está actualmente en desuso; la concentración de nitratos en esta muestra alcanzó los 72  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

## DISCUSIÓN

### Residuos de PCB

La presencia de PCB en el agua de abastecimiento pudo ser causada por las fuertes lluvias que se produjeron en días previos a la toma de muestras; la contaminación se debería al movimiento

**Tabla 1.** Concentraciones totales de trihalometanos encontradas en Navarra en los años 2001, 2002 y 2003.

Origen	Nº muestras	% muestras positivas	Intervalo Concentraciones ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Concentración media ( $\mu\text{g}/\text{l} \pm s$ )
Montaña	78	36	<LQ-101	$12 \pm 1$
Zona media	42	41	<LQ-181	$16 \pm 1$
Ribera	50	72	<LQ-215	$44 \pm 4$

LQ: límite de cuantificación.

**Tabla 2.** Variación estacional de la concentración de trihalometanos en tres abastecimientos de otras tantas zonas de Navarra.

Localización	Estación de muestreo	Cloro libre (mg/l)	Turbidez (U.N.F.)	Trihalometanos ( $\mu\text{g/l} \pm \text{s}$ )
Montaña (3 muestras)	Invierno	0,2	2,7	40 $\pm$ 3
	Verano	0,3	0,3	<LQ
	Otoño	0,2	<0,3	<LQ
Zona media (4 muestras)	Invierno	0,5	2,2	93 $\pm$ 10
	Primavera	0,3	0,6	<LQ
	Verano	0,5	0,9	29 $\pm$ 2
	Otoño	0,5	<0,3	<LQ
Ribera (4 muestras)	Invierno	1,5	0,4	215 $\pm$ 21
	Primavera (marzo)	1,5	0,3	104 $\pm$ 6
	Primavera (junio)	1,5	<0,3	64 $\pm$ 4
	Verano	1,0	0,3	84 $\pm$ 7

LQ: límite de cuantificación.

de los sedimentos acumulados por efecto de las lluvias. Las dos muestras de agua tenían turbideces altas (5,2 y 15,2 U.N.F., respectivamente), lo que parece reforzar esta hipótesis. Las concentraciones halladas se encuentran dentro del intervalo 0,0001-0,4  $\mu\text{g/l}$  citado por otros autores<sup>11</sup> en aguas de tormenta de Suiza.

Los resultados obtenidos de PCB para los productos cárnicos, huevos, ovoproductos, leche y productos lácteos, coinciden con los publicados<sup>12</sup> para diferentes alimentos de la dieta mediterránea (leche, productos lácteos, carne y huevos), en los que no se encontraron concentraciones de PCB similares a dioxinas por encima de los límites de cuantificación de nuestro estudio.

Los resultados obtenidos para los PCB no similares a dioxinas en truchas coinciden con los obtenidos en pescados procedentes de Guipúzcoa (España), que presentaron concentraciones en el intervalo 10-250  $\mu\text{g/kg}$ <sup>13</sup>.

En lo que se refiere a los PCB similares a dioxinas, puede obtenerse una aproximación toxicológica aplicando los factores de equivalencia tóxica (FET), según se definen por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Para ello, las concentraciones en  $\mu\text{g/kg}$  se han convertido en equiva-

lentes tóxicos de policloro dibenzodioxinas (EQT PCDD/F-OMS), expresados en  $\text{pg/g}$  (peso en fresco). Estas concentraciones variaron en el intervalo 0,12-0,79  $\text{pg/g}$ , y en ningún caso superaron los contenidos máximos establecidos para dioxinas en los productos de la pesca por el Reglamento de la CE nº 2375/2001 (4  $\text{pg}$  EQT PCDD/F-OMS/g). Nuestros resultados están de acuerdo con los publicados por Bascompta y col<sup>12</sup>, quienes encontraron concentraciones de PCB en pescados muy superiores a las de otros alimentos; el intervalo publicado por estos autores (0,27-1,53  $\text{pg}$  EQT/g peso fresco) fue algo más amplio que el que se presenta en este trabajo.

Las concentraciones de PCB en grasas fueron bajas en las dos muestras (27 y 30  $\mu\text{g/kg}$ ), y se encontraron lejos de los 200  $\mu\text{g/kg}$ . Los resultados obtenidos en las grasas coinciden en líneas generales con los de Jevsnik y col<sup>14</sup>, quienes encontraron en 2004 concentraciones de PCB en grasa de aves de corral en el intervalo 2-20  $\mu\text{g/kg}$ . En cualquier caso, el escaso número de muestras positivas, y las bajas concentraciones de los compuestos detectados, están en consonancia con los resultados obtenidos para las muestras de alimentos (cuya grasa también es de origen animal), que se han expuesto en el apartado anterior.

Las concentraciones de PCB halladas en los piensos para aves coinciden con las encontradas por otros autores<sup>15</sup> en este tipo de productos (0-12 µg/kg).

Se ha visto que en el 10% del total de las muestras de pienso se detectaron PCB similares a dioxinas, y que la mayor parte de ellas (8 de 9), eran piensos de acuicultura. De nuevo, para obtener una aproximación toxicológica que facilite la discusión de los resultados, se han convertido las concentraciones de µg/kg a ng EQT PCDD/F-OMS/kg. De este modo, tres de los seis piensos para acuicultura superarían la concentración de 1,5 ng/Kg establecida como límite para estos productos; la concentración del pienso para aves está por debajo del valor límite (0,4 ng/kg).

En la muestra de aceite de pescado, la concentración citada equivale a 21,8 ng EQT PCDD/F-OMS/kg; la CE establece para dioxinas y furanos el límite de 4,5 EQT PCDD/F-OMS/kg, por lo que puede afirmarse que la toxicidad por PCB similares a dioxinas en esta muestra supera el límite establecido. También la concentración de estos compuestos en la harina de pescado superaría el límite para los subproductos de pescado, que está fijado en 1,0 ng/kg.

Se desprende la conclusión de que la contaminación por PCB de los peces procedentes de acuicultura puede deberse a los piensos utilizados en estas explotaciones. La presencia de PCB en la harina y aceite de pescado utilizados como materias primas en la elaboración de piensos, coincide con los resultados obtenidos por Jacobs y col<sup>16</sup>, quienes encontraron que estos productos son vías de contaminación para los compuestos orgánicos lipófilos. Las concentraciones halladas por estos autores en piensos para acuicultura variaron en el intervalo (76-1153 µg/kg), y las encontradas en aceites de pescado lo hicieron entre 9-253 µg/kg. Otros autores<sup>17</sup> han probado la acumulación de compuestos organoclorados en peces alimentados con piensos para acuicultura contaminados por DDT y PCB.

### Residuos de trihalometanos

La concentración media de trihalometanos en las muestras procedentes de la

Ribera de Navarra fue casi cuatro veces superior a la encontrada en la montaña, y cerca de tres veces superior a la concentración promedio de la zona media. El 99% de las muestras de aguas de abastecimiento cumple la actual normativa sobre halometanos, y el 95% de las mismas cumpliría la que será aplicable a partir del año 2009.

De forma complementaria a las consideraciones normativas, pueden discutirse estos datos desde un punto de vista toxicológico o relacionado con la epidemiología. En este sentido, Villanueva y col<sup>18</sup> establecieron (aunque con ciertas reservas) que en la franja mediterránea española, con concentraciones medias de trihalometanos comprendidas entre 52 y 81 µg/l, puede producirse un incremento del riesgo de padecer cáncer de vejiga. De cualquier modo, si se comparan los resultados de este estudio con los de los autores citados, puede observarse que las concentraciones medias halladas en todas las zonas de Navarra (12-44 µg/l) están por debajo de los valores de riesgo descritos (52-81 µg/l). No obstante, debe tenerse en cuenta que en algún abastecimiento (como el citado de la Ribera), aunque su concentración de THM cumpla la normativa, estaría dentro del intervalo de riesgo citado por los autores mencionados.

En la tabla 2 se observa que, dentro de un mismo abastecimiento, cuanto mayor es la turbidez del agua, mayor es la concentración de trihalometanos. También dentro de un mismo abastecimiento, no hay relación entre la concentración de cloro libre y la de THM. Por otra parte, puede observarse que existe una variación estacional en los niveles de trihalometanos en los tres abastecimientos estudiados; en estos puntos, se alcanzaron mayores concentraciones de THM en invierno. Estos resultados no coinciden con los publicados en otro trabajo, en el que se afirma que en Grecia, las concentraciones más altas se encontraron durante el verano<sup>19</sup>. Parece desprenderse la conclusión de que el factor que prevalece en la formación de THM en los tres abastecimientos estudiados (pertenecientes a las tres zonas de Navarra) debe ser la materia orgánica en suspensión que contiene el agua; este parámetro puede estimarse indirectamen-



te por el valor de la turbidez. Cabe pensar que durante el invierno, las variaciones de caudal proporcionan un mayor aporte de materia orgánica a los abastecimientos. Esta interpretación coincide con la de Serodes y col<sup>20</sup>, quienes indicaron que las variaciones estacionales en la concentración de THM en aguas de Canadá, estaban relacionadas con las variaciones de los precursores orgánicos de los subproductos de la cloración.

### Residuos de herbicidas

La única muestra positiva representa un 2% de las muestras de agua de pozo analizadas. Estos resultados son comparables a los realizados sobre agua de pozo de Iowa (USA), donde se encontraron cianazina en un 3,1% de las muestras<sup>21</sup>. Otros autores<sup>22</sup> no encontraron residuos de cianazina (aunque sí de otros herbicidas) en aguas superficiales de la provincia de Castellón (España).

La cianazina, que pertenece al grupo de las triazinas, se aplica a cultivos de cereal, colza y hortalizas, presenta moderada a alta movilidad en el suelo y, por tanto, puede alcanzar las aguas subterráneas después de su aplicación. Desde el punto de vista sanitario, se pone de manifiesto el riesgo que entrañaría la utilización de este pozo para el consumo humano, ya que la concentración hallada ( $0,4 \pm 0,2 \mu\text{g/l}$ ) supera el límite de  $0,1 \mu\text{g/l}$ . Debe añadirse que, en la práctica agrícola, es muy alto el número de productos fitosanitarios que se manejan. El grupo de herbicidas de nuestro trabajo, seleccionado por su amplia utilización en la zona media (agricultura extensiva) ha estado limitado por los lógicos condicionantes materiales. Debe también considerarse que los límites de cuantificación obtenidos para cianazina ( $0,2 \mu\text{g/l}$ ) y terbutrina ( $0,5 \mu\text{g/l}$ ) superan los  $0,1 \mu\text{g/l}$  establecidos en la legislación de forma genérica para los plaguicidas en 2003, con posterioridad al inicio del estudio. Queda patente, por tanto, la conveniencia de realizar investigaciones adicionales que permitan detectar grupos más amplios de compuestos por debajo de los límites normativos vigentes. En este sentido, la utilización de nuevas técnicas analíticas

(HPLC-MS/MS) sería la adecuada para la consecución de estos objetivos.

De todo lo discutido anteriormente, puede extraerse la conclusión general de que los niveles de los contaminantes orgánicos estudiados en aguas y alimentos procedentes de Navarra, están, en general, muy por debajo de los límites establecidos. No se han detectado riesgos de relevancia para la salud pública en lo referente a estos compuestos.

### Agradecimientos

A D<sup>a</sup> Edurne González Peñas (enero 2002-junio 2003) y D. Miguel Izu Arbeloa (octubre 2003-diciembre 2004) que han participado en el proyecto gracias a la concesión de una beca APICS del Departamento de Salud del Gobierno de Navarra.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Diario Oficial de la Unión Europea. Recomendación de la Comisión del 11 de Octubre de 2004, relativa al control de los niveles de base de las dioxinas y los PCB similares a las dioxinas en los productos alimenticios. Núm L/321/45, 22/10/2004.
2. BENNETT BG. Exposure of man to environmental PCBs—an exposure commitment assessment. *Sci Total Environ* 1983; 29: 101-111.
3. DUARTE-DAVIDSON R, JONES KC. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the UK population: estimated intake, exposure and body burden. *Sci Total Environ* 1994; 151: 131-152.
4. KALAJZIC T, BIANCHI M, MUNTAU H, KETTRUP A. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of an Italian drinking water reservoir. *Chemosphere* 1998; 36: 1615-1625.
5. GARCÍA-VILLANOVA RJ, GARCÍA C, GÓMEZ JA, PAZ-GARCÍA M, ARDANUY R. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking waters of a town. II. In the distribution system. *Water Res* 1997; 31: 1405-1413.
6. Boletín Oficial del Estado. Real Decreto 140/2003, del 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios del agua de consumo humano. BOE núm 45, 21/02/2003.
7. CARABIAS R, RODRÍGUEZ E, FERNÁNDEZ ME, SÁNCHEZ FJ. Evaluation of surface-and ground- water pollution due to herbicides in

- agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). *J Chromatogr A* 2000; 869: 471-480.
8. GARRIDO JA, CASADO E, DE ALBA M, FOLGUEIRAS ML, JIMÉNEZ I. Determinación de residuos de plaguicidas y PCB en aguas. Método 1.4 del Instituto de Salud Carlos III. En: *Métodos de Análisis de Residuos en alimentos*. Ministerio de Sanidad y Consumo. Centro Nacional de Alimentación. Majadahonda (España) 1989.
  9. GARRIDO JA, CASADO E, DE ALBA M, FOLGUEIRAS ML, JIMÉNEZ I. Determinación de residuos de PCB en grasa animal. Método 1.6 del Instituto de Salud Carlos III. En: *Métodos de Análisis de Residuos en alimentos*. Ministerio de Sanidad y Consumo. Centro Nacional de Alimentación. Majadahonda (España) 1989.
  10. HERNÁNDEZ F, LÓPEZ FJ, MEDINA J, BARBERÁ JC. Sulfuric acid cleanup and KOH-ethanol treatment for confirmation of organochlorine pesticides and PCB. *J Assoc Off. Anal Chem* 1987; 70: 727-733.
  11. ROSSI L, DE ALENCASTRO L, KUPPER T, TARRADELLAS J. Urban stormwater contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) and its importance for urban water systems in Switzerland. *Sci Total Environ* 2004; 322: 179-189.
  12. BASCOMPTA O, MONTAÑA MJ, MARTÍ R, BROTO F, COMELLAS L, DÍAZ J et al. Levels of persistent organic pollutants (PCDD/F and dioxins-like PCB) in food from the mediterranean diet. *Organohalogen Compd* 2002; 57: 149-151.
  13. GOÑI F, SERRANO E, IBARLUZEA JM, DORRONSORO M, GALDEANO LG. Polychlorinated biphenyl residues in various fatty foods consumed in Guipuzcoa, the basque country (Spain). *Food Add Contam* 1994; 11: 387-395.
  14. JEVSNIK M, FLAJS VC, DOGANOC DZ. Evidence of organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in Slovenian poultry tissues from 1997 to 1999. *J Food Prot* 2004; 67: 2326-2331.
  15. DE VOS S, MAERVOET J, SCHEPENS P, SE SCHRIJVER R. Polychlorinated biphenyls in broiler diets: their digestibility and incorporation in body tissues. *Chemosphere* 2003; 51: 7-11.
  16. JACOBS MN, COVACI A, GHEORGHE A, SCHEPENS P. Time trend investigation of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides in selected n-3 polyunsaturated fatty acid rich dietary fish oil and vegetable oil supplements; nutritional relevance for human essential n-3 fatty acid requirements. *J Agric Food Chem* 2004; 52: 1780-1788.
  17. SERRANO R, SIMAL-JULIÁN A, PITARCH E, HERNÁNDEZ F, VARO I, NAVARRO JC. Biomagnification study on organochlorine compounds in marine aquaculture: the sea bass (*Dicentrarchus labrax*) as a model. *Environ Sci Technol* 2004; 37: 3375-3381.
  18. VILLANUEVA C, KOGEVINAS M, GRIMALT J. Chlorination of drinking water in Spain and bladder cancer. *Gac Sanit* 2001; 15: 48-53.
  19. GOLFINOPOULOS SK. The occurrence of trihalomethanes in the drinking water in Greece. *Chemosphere* 2000; 41: 1761-1767.
  20. SERODES, JB, RODRÍGUEZ, MJ, LI H, BOUCHARD C. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere* 2003; 51: 253-263.
  21. KOLPIN DW, THURMAN EM, LINHART SM. Occurrence of cyanazine compounds in groundwater: degradates more prevalent than the parent compound. *Environ Sci Technol* 2001; 35: 1217-1222.
  22. HERNÁNDEZ F, HIDALGO C, SANCHO JV, LÓPEZ FJ. Coupled-column liquid chromatography applied to the trace-level determination of triazine herbicides and some of their metabolites in water samples. *Anal Chem* 1998; 70: 3322-3328.