

Universidad Le Cordon Bleu
Facultad Ciencias de los Alimentos
Carrera de Industrias Alimentarias



“Concentraciones de Dioxinas y Bifenilos Policlorados en
conservas de caballa (*Scomber japonicus peruanus*) de la
industria peruana”

Tesis para optar por el título profesional de:
Ingeniero en Industrias Alimentarias

Autor:

Alfonso Isaías Vargas Huaco

Asesor: Ing. Ignacio Hinojosa Blanco

Lima-Perú
2018



ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

En la ciudad de Lima, Distrito de Magdalena, a las **09:00 horas del día 06 de setiembre del 2018**, se reunió el Jurado Examinador de Sustentación y Defensa de la Tesis: "**Concentraciones de dioxinas y bifenilos policlorados en conservas de caballa (*Scomber japonicus peruanus*) de la industria peruana**", presentada por el (la) Bachiller **ALFONSO ISAIAS VARGAS HUACO**, para optar el Título Profesional de **Ingeniero en Industrias Alimentarias**; conformado por los profesores:

Dra. Bettit Karim Salvá Ruiz - Presidente
Dr. Víctor Terry Calderon - Miembro
Ing. Ignacio Hinojosa Blanco - Miembro

Luego de instalado el Jurado Examinador, se procedió dar cumplimiento a las siguientes etapas:

- El Presidente del jurado invitó a la sustentante a realizar su presentación por un tiempo no mayor de 30 minutos.
- Terminada la presentación de la tesis, el jurado evaluador procedió a realizar preguntas sobre aquellos aspectos pertinentes para determinar los conocimientos sobre el tema y la ejecución de la investigación.
- Luego de escuchar las respuestas a las interrogantes formuladas, el Jurado Examinador deliberó en privado la calificación del trabajo de investigación y su correspondiente defensa.
- Cada miembro del Jurado Examinador estableció individualmente su calificación de acuerdo al reglamento de grados y títulos.
- A continuación, el Presidente del Jurado verificó la calificación de cada miembro y procedió a establecer la calificación de la tesis en escala vigesimal con la siguiente mención:

SOBRESALIENTE	20 -18	(X)
MUY BUENO	17-16	()
BUENO	15 -13	()
DESAPROBADO	< 13	()

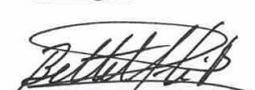
Finalmente, el Presidente del Jurado Examinador invitó a la sustentante para recibir el veredicto de la calificación obtenida.

El Jurado Examinador deja constancia con su firma, que el veredicto final de calificación de la tesis presentada por el (la) Bach. **ALFONSO ISAIAS VARGAS HUACO** es de:

Sobresaliente

Concluye el acto académico, siendo las 10 horas del mismo día.


Dr. Víctor Terry Calderon
Miembro


Dra. Bettit Karim Salvá Ruiz
Presidente


Ing. Ignacio Hinojosa Blanco
Miembro

A. Dedicatoria

Dedico la presente investigación a quienes debo la vida, mis metas y mis sueños: A Dios, mi padre, el gran artífice, a quien le debo todo; a mi Patria, el hogar de lo que soy y en donde encomiendo lo que seré; mis padres, forjadores del sentido de mi vida, ángeles; los primeros grandes maestros; mi hermano, compañero, mejor amigo; mis abuelos y tía, quienes permitieron que pueda llegar a ser un profesional y un ser humano para el mundo; y para quienes creen en el esfuerzo que ejerzo en la vida.

Ars longa vita brevis

"El arte (la ciencia) es duradero pero la vida es breve"

Hipócrates (460 a. C – 370 a. C)

B. Agradecimientos

Agradezco a Dios y a su Madre, la Virgen María, que me han permitido dar un paso importante en la vida y me colman de bendiciones y enseñanzas en todo momento. Reconozco su constante y sublime presencia e increíble apoyo para conmigo y con toda la humanidad.

Debo agradecer a mi patria, por definirme y por darle tantos colores a mis sueños.

Agradezco a mis padres por darme la vida, por darme tanto amor, por darme tantas alegrías, por ayudarme, en temprana edad, a forjar los sueños que ahora son las metas que rigen mi camino, por darme todo lo bueno que soy como persona; por no estar tan lejos de mí.

Agradezco a mi familia, a mis abuelos y tía, quienes tuvieron que cuidarme y guiarme cuando todo era oscuro, porque me enseñaron tantas cosas y porque son los artífices del cumplimiento de mis metas y sueños. Asimismo, a mi hermano, un compañero de tantas carcajadas, le debo muchas gracias por las miles de anécdotas vividas juntos. Sin él nada sería igual.

Agradezco a una excelente persona, mi compañera, Leslie, quien ha permitido que las tantas horas de esfuerzo, los muchos sacrificios, los logros sean mejores junto a ella, comprendiendo mis sueños y compartiéndolos juntos. Viendo el mundo juntos.

Agradezco a todo el equipo del Organismo Nacional de Sanidad Pesquera – SANIPES, una institución joven, pero con un rol clave para nuestro país, que busca crecer en su misión, comprendiendo el papel de la investigación y ciencia para la protección de la salud de los consumidores y el desarrollo del sector pesca y acuícola. Agradezco la oportunidad de permitirme desarrollar la presente investigación, por las tantas enseñanzas impartidas y por incluirme como colaborador su labor (mi primer gran trabajo). De manera especial, agradezco mucho a cada una de las personas del SANIPES que creyó en mí, que creyó en esta investigación y me apoyó. Resalto el rol cada uno de mis grandes compañeros y amigos que forje durante nuestras largas horas de trabajo. Tengo la suerte de tenerlos, son muchos, ellos saben quiénes son. Realmente gracias.

Debo agradecer a mis grandes maestros: mis profesores y mentores. Ellos han sabido guiarme, nutrirme de conocimiento y a veces empujarme para que pueda avanzar por un camino real. Un agradecimiento especial a mi asesor el Ing. Hinojosa, un gran profesional y excelente profesor y al Dr. David Hope por permitirme ingresar a un mundo científico desconocido para mí.

Por último, agradezco a todas las personas que me conocen, a todos mis amigos de toda la vida, creo que todas las variables permiten un resultado único y todos ellos han permitido ser lo que soy hoy.

Gracias.

Resumen

Con el objetivo de determinar la condición de inocuidad de las conservas de caballa (*Scomber japonicus peruanus*) de la industria peruana durante el año 2016, respecto a una contaminación por Dioxinas y PCBs, se ejecutó un programa de recolección de muestras de acuerdo a un plan diseñado bajo un muestreo aleatorio simple y en aplicación de los lineamientos de la Norma Técnica Peruana NTP 700.002-2012, el cual incluyó 60 muestras globales (300 latas) de 60 lotes de conservas de caballa a nivel nacional, provenientes de 23 empresas con protocolo técnico de habilitación sanitaria, ubicadas en cuatro departamentos costeros del Perú (Piura, Ancash, Lima, Ica). Asimismo, de acuerdo a la clasificación de zonas de pesca de propuesta por la FAO, se identificaron las zonas de pesca de donde fue capturada la caballa, materia prima de las conservas. Estas muestras fueron enviadas al laboratorio Pacific RIM, ubicado en la ciudad de Surrey, Canadá, el cual cuenta con métodos acreditados bajo la ISO/IEC-17025, basados en métodos de referencia para tejido animal, con el objetivo de determinar la presencia y concentración de los analitos de interés de esta tesis. Se consideraron analizar 35 congéneres de PCDDs, PCDFs, PCBs similares a las dioxinas (PCBs-dl) y PCBs no similares a las dioxinas (PCBs non-dl). Los métodos analíticos utilizados fueron el Método EPA Method 1613, (1994), con las modificaciones propuestas Hope *et al.* (2015) y el Método EPA Method 1668 (2010), con las modificaciones propuestas Pond *et al.* (2009). Los resultados promedios obtenidos sobre concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa peruana producida durante el año 2016 fueron, con un 95% de nivel de confianza: Para PCDD/PCDF un valor de 0.1644 (± 0.0179) ng TEQ_{WHO 2005}/kg ww; para los PCBs-nl un valor de 0.1313 (± 0.0459) TEQ_{WHO 2005}/kg ww; para el grupo de PCDD/PCDF/PCBs-dl un valor de 0.2925 (± 0.0487) TEQ_{WHO 2005}/kg ww; y para el grupo de los PCB non-dl un valor de 63.3 (± 45.66) ng/kg. Estos resultados evidencian la presencia de estas sustancias en concentraciones muy bajas. También, se procedió a evaluar la abundancia de los congéneres para cada grupo: (i) PCDDs: fueron detectados los 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OctaCDD, siendo el congénere más abundante el OctaCDD; (ii) PCDFs: fueron detectados los 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF y OctaCDD, siendo el congénere más abundante el *OctaCDF*; (iii) PCBs-dl: fueron detectados PCB 81; PCB 77; PCB 118; PCB 105, PCB 167, PCB 156 y PCB 169, siendo el congénere más abundante el PCB 118; (iv) PCBs-non dl: fueron detectados los PCB 28; PCB 52; PCB 101; PCB 153, PCB 138 y PCB 180, siendo el congénere más abundante el *PCB 153*. Finalmente, se realizó una comparación frente a los niveles máximos de concentración de estos contaminantes, establecidos para este tipo de alimento por la legislación de la Unión Europea (Dioxinas 3,5 pg/g ww; Dioxinas + PCB dl 6,5 pg/g ww; PCB non-dl 75 ng/g) y de la Unión Económica Euroasiática (Dioxinas 0.000004 mg/kg, PCBs 2.0 mg/kg) con el objetivo de determinar la inocuidad de las muestras. Quedó demostrado que las concentraciones de los contaminantes en las muestras, estuvieron muy por debajo de los niveles máximos utilizados para la evaluación. En este sentido, se concluye que las muestras eran inocuas.

Palabras claves:

Dioxinas, Policloro dibenzo-p-dioxinas, Policloro deibenzo Furanos, Bifenil Policlorados, PCBs, COPs, conservas de caballa, contaminación ambiental, productos hidrobiológicos, contaminación de alimentos, Perú.

C. Abstract

In order to determine the safety condition of canned mackerel (*Scomber japonicus peruanus*) of the Peruvian industry, elaborated during the year 2016, its contamination by Dioxins and PCBs was evaluated. For this purpose, a program of sample collection was executed according to a sampling plan designed under a simple random sampling model and in application of the guidelines of the Peruvian Technical Standard NTP 700.002-2012. This program included 60 global samples (300 cans) of 60 batches of canned mackerel at national level, from 23 companies with sanitary authorization from the competent authority, located in four coastal departments of Peru (Piura, Ancash, Lima, Ica). In addition, according to the classification of fishing areas proposed by the FAO, the fishing areas from where the mackerel was caught were identified. These samples were sent to the laboratory Pacific RIM, located in the city of Surrey, Canada, which has accredited methods under the ISO/IEC 17025 standard and based on reference methods for animal tissue, in order to determine the presence and concentration of the analytes of interest of this thesis. The analysis of 35 congeners of PCDDs, PCDFs, PCBs similar to dioxins (PCBs-dl) and PCBs not similar to dioxins (non-dl PCBs) was considered. The analytical methods used were the EPA Method 1613 (1994), with the modifications proposed by Hope *et al.* (2015) and the EPA Method 1668 (2010), with the modifications proposed by Pond *et al.* (2009). The average results obtained of concentrations of dioxins and PCBs in canned Peruvian mackerel produced during 2016 were, with a 95% confidence level: For PCDD/PCDF a value of 0.1644 (\pm 0.0179) ng TEQ_{WHO 2005}/kg ww; for PCBs-nl a value of 0.1313 (\pm 0.0459) ng TEQ_{WHO 2005}/kg ww; for the PCDD / PCDF / PCBs-dl group a value of 0.2925 (\pm 0.0487) ng TEQ_{WHO 2005}/kg ww; and for the non-dl PCB group a value of 63.3 (\pm 45.66) ng/kg. These results show the presence of these substances in very low concentrations. Likewise, the abundances of the congeners for each group were evaluated: (i) For PCDDs were detected: 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD and OctaCDD, being the most abundant congener OctaCDD; (ii) for PCDFs were detected: 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF and OctaCDD, being the most abundant congener the OctaCDF; (iii) for PCBs-dl were detected: PCB 81; PCB 77; PCB 118; PCB 105, PCB 167, PCB 156 and PCB 169, being the most abundant congener the PCB 118; and (iv) for PCBs non-dl: PCBs 28 were detected; PCB 52; PCB 101; PCB 153, PCB 138 and PCB 180, being the most abundant congener the PCB 153. Finally, these results were compared to the maximum levels of concentration of these contaminants, established for this type of food by European Union regulation (Dioxins 3.5 pg/g ww; Dioxins + PCB-dl 6.5 pg/g ww; PCB non-dl 75 ng/g) and by the Eurasian Economic Union regulation (Dioxin 0.000004 mg/kg, PCBs 2.0 mg/kg) in order to determine the safety of the samples. It was demonstrated that the concentrations of the contaminants in the samples were well below the maximum levels used for the comparison. In conclusion, the samples were safe (for human consumption?).

Keywords:

Dioxins, Polychloro Dibenzo-p-Dioxins, Polychloro Deibenzo Furans, Biphenyl Polychlorinated, PCBs, POPs, canned mackerel, environmental contamination, fishery products, food contamination, Peru.

C. Índice General

D.1. Tabla de contenido

A. Dedicatoria.....	iii
B. Agradecimientos.....	iv
C. Resumen.....	v
C. Abstract.....	vi
D. Índice General.....	vii
D.1. Tabla de contenido	vii
D.2. Relación de Figuras.....	x
D.3. Relación de Tablas.....	xii
D.4. Relación de Anexos.....	xiv
I. Introducción	1
II. Marco Teórico.....	3
2.1. Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs).....	3
2.2. Policloro dibenzo-p-dioxinas y Policloro deibenzo Furanos.....	7
2.2.1. Descripción general	7
2.2.2. Toxicidad e impacto a la salud	8
2.2.3. Contaminación ambiental y fuentes de emisión	13
2.2.4. Inocuidad Alimentaria.....	18
2.2. Bifenilos Policlorados (PCBs).....	22
2.2.1. Descripción general	22
2.2.2. Toxicidad e impacto a la salud	24
2.2.3. Contaminación ambiental y fuentes de emisión	27
2.2.4. Inocuidad Alimentaria.....	29
2.3. Legislación alimentaria aplicada a las dioxinas y los PCBs.....	32
2.3.1. Unión Económica Euroasiática (UEE)	32
2.3.2. Unión Europea (UE)	34
2.3.3. Perú	38
2.4. Métodos de Análisis dioxinas y los PCBs en alimentos	38

2.4.1. <i>Métodos basados en la cromatografía de gases y espectrometría de masas de alta resolución (GC/HRMS)</i>	39
2.4.2. <i>Métodos analíticos para la determinación de dioxinas y PCBs en alimentos</i>	43
2.4.3. <i>Método de referencia para determinación de PCDDs y PCDFs</i>	45
2.4.4. <i>Método de referencia para determinación de PCBs</i>	48
2.5. <i>De la Caballa (<i>Scomber japonicus peruanus</i>) y la conserva de caballa</i>	52
2.5.1. <i>Descripción general</i>	52
2.5.2. <i>Alimentación</i>	54
2.5.3. <i>Composición química y nutricional</i>	55
2.5.4. <i>Extracción</i>	56
2.5.5. <i>De las conservas enlatadas de pescado</i>	57
2.5.6. <i>Producción Nacional de conservas de caballa</i>	58
2.5.7. <i>Niveles de dioxinas y PCBs en caballa</i>	58
III. Materiales y Métodos	60
3.1. Hipótesis de la investigación	60
3.2. Determinación de población y muestra	60
3.2.1. <i>Determinación del alimento diana</i>	60
3.2.2. <i>Determinación del tamaño de muestra</i>	62
3.2.3. <i>Determinación de plantas a muestrear</i>	62
3.2.4. <i>Procedimiento de muestreos</i>	64
3.3. Métodos de análisis	64
IV. Resultados y Discusión	68
4.1. Resultados	68
4.1.1. <i>Generalidades</i>	68
A. <i>Del programa de toma de muestras</i>	68
B. <i>Del programa de análisis de laboratorio</i>	69
4.1.2. Resultados de estadística descriptiva	70
A. <i>Datos generales y distribución</i>	70
B. <i>Determinación de valores atípicos</i>	80

<i>C. Perfil de congéneres</i>	81
4.1.3. Resultados de estadística inferencial	86
<i>A. Cálculo de estimadores poblacionales</i>	86
<i>B. Pruebas de contraste o comparativas</i>	88
4.2. Discusión	104
<i>4.2.1. Detalle de resultados obtenidos</i>	105
4.2.2. Resultados de la prueba de hipótesis	114
<i>4.2.3. Relación de resultados con otras investigaciones</i>	116
<i>4.2.4. Limitaciones del estudio</i>	118
<i>4.2.5. Aplicaciones e implicaciones de los resultados</i>	120
V. Conclusiones	121
VI. Recomendaciones	123
VII. Referencias Bibliográficas	125
VIII. Anexos	139

D.2. Relación de Figuras

Figura 1. Principales efectos adversos de los COPs en la salud humana identificados por el Convenio de Estocolmo	3
Figura 2. Modelo simple de transmisión e introducción de los COPs a la cadena trófica	4
Figura 3. Estado de países que ratificaron el Convenio de Estocolmo a setiembre del 2016	5
Figura 4. Categorías de COPs: productos químicos manufacturados y subproductos químicos	7
Figura 5. Fórmulas de dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) y dibenzofuranos policlorados (PCDFs).....	7
Figura 6. Vía de señalización del receptor AhR frente la presencia de una TCDD	9
Figura 7. Diagrama de redes de los procesos de interacción gen-gen en donde participa el AhR..	10
Figura 8. Modo de acción hipotético de carcinogénesis por TCDD en tejido específico en roedores	11
Figura 9. Niveles de PCDD, PCDF y PCBs-dl en leche materna por país. pg/g de grasa	12
Figura 10. Contribución de PCDD/PCDF porcentual por sector a nivel Mundial.....	15
Figura 11. Emisiones de dioxinas y furanos en el Perú por categoría de fuente emisora (2003, 2014)	15
Figura 12. Emisiones anuales de dioxinas y furanos por país de acuerdo a inventarios nacionales	17
Figura 13. Principales procesos de disposición atmosférica oceánica de COPs	17
Figura 14. Deposición por intercambio difusivo aire-agua del PCB 52 en superficies oceánicas..	18
Figura 15. Bioacumulación y biomagnificación de los COPs.....	20
Figura 16. Diferencia química-estructural entre los PCBs-dl y no similares a las dioxinas	24
Figura 17. Niveles de PCBs non-dl en leche materna por país. ng/g de grasa.....	26
Figura 18. Producción global estimada de (a) homólogos y (b) congéneres de PCBs en miles de toneladas. Periodo 1930-1993	27
Figura 19. Uso global estimado de PCBs por región. Toneladas métricas/hab	28
Figura 20. Modelo de balance de masa de Breivik <i>et al.</i> (2002) de la producción y emisión de PCBs	29
Figura 21. Estructura general de la legislación europea para alimentos	35
Figura 22. Principales etapas para el análisis de COPs en matrices ambientales.....	39
Figura 23. Fases y componentes principales de un sistema de espectrometría de masa	40
Figura 24. Ejemplo de lectura de un espectrograma de masa con dos poderes resolutivos	41
Figura 25. Modelo conceptual de las características operacionales de un cromatógrafo de gases .	42
Figura 26 Diagrama de bloques del método EPA 1613, para análisis de tejidos.....	48
Figura 27. Diagrama de bloques del método EPA 1669, para análisis de tejidos.....	52
Figura 28. Clasificación taxonómica y dibujo de la subespecie <i>Scomber japonicus peruanus</i>	53

Figura 29. Mapa de distribución nativa de <i>Scomber japonicus</i> , con proyecciones basadas en el escenario de emisiones año modelo 2100	54
Figura 30. Porcentaje de contenido estomacal de caballas peruanas evaluadas periodo 1971	55
Figura 31. Variación estacional del contenido de grasa en la caballa, periodo 1975-1976.	56
Figura 32. Cantidad de caballa capturada a nivel mundial por región, periodo 2012-2016 (Tn) ...	56
Figura 33. Desembarque anual de caballa en el Perú, periodo 2006-2015	57
Figura 34. Perú: Producción de conservas de pescados según especie, 2004 - 2014. (Toneladas métricas brutas – Tm).....	58
Figura 35. Consideraciones, basadas en estimaciones para la evaluación del riesgo, tomadas para determinación del producto a analizar	61
Figura 36. Departamentos y zonas de pesca FAO incluidas en el alcance del programa de muestreo de la investigación.....	63
Figura 37. Principales especificaciones técnicas del sistema GC/HRMS utilizado.....	66
Figura 38. Fotografías del programa de muestreo y exportación de muestras.....	68
Figura 39. Fotografías del programa de análisis de laboratorio.....	69
Figura 40. Diagrama de cajas de concentraciones de PCDD+PCDF, PCB-dl, PCDD+PCDF+PCB-dl y PCB non-dl en muestra (límite superior)	71
Figura 41. Diagrama de cajas de los resultados de concentraciones de (a) PCDD, (b) PCDF, (c) PCB-dl y (d) PCB non-dl por congéneres (límite superior).....	72
Figura 42. Graficas de prueba de normalidad Anderson & Darling para resultados de dioxinas y PCBs en conservas de caballa.....	74
Figura 43. Histogramas de resultados de dioxinas y PCBs en conservas de caballa	75
Figura 44. Serie de tiempo de concentraciones de PCDDs, PCDFs, PCBs similares y no similares a las dioxinas en muestras por fecha de captura	79
Figura 45. Graficas de dispersión para la evaluación de valores atípicos (prueba de grubbs).....	80
Figura 46. Perfil de congéneres de PCDDs, PCDFs, PCBs dl y non dl en conserva de caballa	82
Figura 47. Perfil de congéneres de PCDDs, PCDFs, PCBs dl y non dl en muestras por zonas FAO de pesca.	83
Figura 48. Perfil de congéneres de PCDDs, PCDFs, PCBs dl y non dl en muestras por Divisiones nacionales.....	84
Figura 49. Diagrama de dispersión de niveles CB 153 v.s. CB118, CB 138, CB 101.....	86
Figura 50. Diagrama de intervalos de las estimaciones de concentración de PCDD+PCDF, PCB-dl, PCDD+PCDF+PCB-dl y PCB non-dl en conservas de caballa peruana (límite superior).....	87
Figura 51. Diagrama de intervalos de las estimaciones de concentración de (a) PCDD, (b) PCDF, (c) PCB-dl y (d) PCB non-dl por congéneres (límite superior).....	88
Figura 52. Diagramas de cajas de concentraciones de PCDD/PCDFs y PCDD/PCDF/PCBs-dl y comparación frente a LMPs de la UE y la UEE.....	98

Figura 53. Diagrama de caja de concentraciones de PCBs non-dl y comparación frente a LMPs de la UE y la UEE.....	99
Figura 54. Diagrama de intervalos de concentraciones de dioxinas + PCBs-dl por porción, frente a índices toxicológicos. a) Ingesta diaria admisible aprox. b) NOEL y LOAEL.....	100
Figura 55. Diagrama de intervalos de concentraciones de PCDD/Fs+PCB-dl (a) y PCBs no similares a las dioxinas (b) versus concentraciones reportadas por países.....	101
Figura 56. Diagrama de intervalos para concentraciones de dioxinas y PCBs por zona de pesca	101
Figura 57. Diagrama de intervalos para concentraciones de dioxinas y PCBs por materia prima de aceite de líquido de gobierno	102
Figura 58. Diagrama de intervalos para concentraciones de (a) PCDD/F+PCB-dl y (b) PCB non-dl por departamento.....	103

D.3. Relación de Tablas

Tabla 1. Requisitos de información y criterios de selección de COPs del Convenio de Estocolmo.	5
Tabla 2. Listado de COPs reconocidos por el Convenio de Estocolmo por fechas.....	6
Tabla 3. Propiedades físico-químicas de las dibenzodioxinas, dibenzofuranos.....	8
Tabla 4. Listado de principales congéneres de PCDDs y PCDFs y sus registros CAS.....	8
Tabla 5. Fuentes más importantes de generación y contaminación con PCDD y PCDF	14
Tabla 6. Niveles de dioxinas y PCBs similares a las dioxinas por grupo alimenticio calculado con OMS ₂₀₀₅ TEQ en países de la Unión Europea (1995-2010).....	19
Tabla 7. Concentraciones de dioxinas y PCBs similares a las dioxinas en pescados y productos hidrobiológicos por país (ng TEQ/hg ww).....	21
Tabla 8. Grupos de PCBs homólogos y cantidad de congéneres por cada grupo	22
Tabla 9. Nomenclaturas propuestas para los congéneres del PCBs (ejemplo).....	23
Tabla 10. Principales propiedades físico-químicas de algunos congéneres de PCBs	23
Tabla 11. Resumen de los principales efectos de la exposición a los PCBs	25
Tabla 12. Niveles PCBs non-dl por grupo alimenticio en países de la Unión Europea (1995-2010).	30
Tabla 13. Concentraciones de PCBs no similares a las dioxinas en pescados y productos hidrobiológicos (ng /kg ww)	31
Tabla 14. Niveles permisibles de dioxinas y PCBs en productos hidrobiológicos de la UEE.....	33
Tabla 15. Principales normas de la UE relacionadas con las dioxinas y PCBs en alimentos.....	36
Tabla 16. Niveles máximos y de intervención de dioxinas y PCBs en productos hidrobiológicos de la UE.....	37
Tabla 17. Niveles máximos de dioxinas y PCBs en productos pesqueros y acuícolas de consumo humano directo del Perú.....	38

Tabla 18. Principales técnicas de espectrometría de masa por tipo de componentes.....	41
Tabla 19. Principales métodos analíticos para compuesto similares a las dioxinas	43
Tabla 20. Principales requisitos establecidos por la regulación de la UE para métodos confirmatorios	44
Tabla 21. Composición proximal de la parte comestibles fresca de la <i>S. japonicus peruanus</i>	55
Tabla 22. Composición proximal de la parte comestibles de la conserva de caballa	57
Tabla 23. Concentraciones de dioxinas y PCBs en caballa y sus derivados	59
Tabla 24. Resultados del proceso de estratificación y selección de empresas conserveras para su inclusión en la investigación.	63
Tabla 25. Datos generales del programa de muestreo.....	64
Tabla 26. Relación de congéneres de dioxinas y PCBs incluidos para análisis.	65
Tabla 27. Parámetros del Cromatógrafo de gases	66
Tabla 28. Parámetros analíticos de desempeño del método aplicado.....	67
Tabla 29. Principales resultados descriptivos de datos muestrales de concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa analizadas.....	70
Tabla 30. Resultados generales de concentraciones de dioxinas y PCBs por congéneres	73
Tabla 31. Resumen de promedios de concentraciones de PCDDs, PCDFs y PCBs en muestras segregadas por las diferentes categorías consideradas en la investigación	77
Tabla 32. Datos de los de las muestras con valores atípicos	81
Tabla 33. Congéneres de PCDDs, PCDFs y PCBs que fueron cuantificados	82
Tabla 34. Matriz de correlación de Pearson de concentraciones resultados de congéneres de PCBs	85
Tabla 35. Resultados de estimadores poblacionales para dioxinas y PCBs	87
Tabla 36. Contenidos Máximos de Dioxinas y PCBs nacionales y europeos considerados para pruebas de contraste	89
Tabla 37. Contenidos Máximos de Dioxinas y PCBs de la UEE considerados para pruebas de contraste	89
Tabla 38. Índices toxicológicos considerados para pruebas de contraste.....	89
Tabla 39. Resumen de pruebas de hipótesis realizadas	97

D.4. Relación de Anexos

Anexo 1. Relación de Contaminantes Orgánicos Persistentes de acuerdo a:.....	139
Anexo 2. Relación de los valores de Factores de Equivalencia Toxica (TEF) de la OMS de 1998 y 2005.....	141
Anexo 3. Reacciones, eventos comunes y compuestos precursores para la formación de PCDD y PCDF.....	142
Anexo 4. Correspondencia entre el sistema numérico de PCBs y la posición estructural de los átomos de cloro en los anillos fenilos de los congéneres de PCBs.....	143
Anexo 5. Reporte de la evaluación de tamaños de lotes de caballa producidos a nivel nacional ...	143
Anexo 6. Formato de Ficha de registro de información para la toma de muestras de la investigación	145
Anexo 7. Relación de plantas incluidas en el programa de toma de muestras de la presente investigación	146
Anexo 8. Datos de muestreo de lotes compilados.....	147
Anexo 9. Formato de informe de resultados de ensayos de laboratorio	149
Anexo 10. Resultados compilados de análisis de laboratorio de muestras para PCDDs y PCDFs.	150
Anexo 11. Resultados compilados de análisis de laboratorio de muestras para PCBs similares a las dioxinas	152
Anexo 12. Resultados compilados de análisis de laboratorio de muestras para PCBs	154

I. Introducción

Los contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) son sustancias químicas orgánicas, definidas por el Convenio de Estocolmo, que poseen una serie particular de propiedades físicas y químicas, que una vez liberadas al medio ambiente: (i) permanecen intactos durante períodos de tiempo excepcionalmente largos; (ii) se diseminan ampliamente en el medio ambiente como resultado de procesos naturales; (iii) se incorporan al tejido graso de los organismos vivos (bioacumulación), incluidos los seres humanos, y se introduce en la cadena trófica y (iv) son tóxicos para los seres humanos y la vida silvestre (Convenio de Estocolmo, 2010)

Para los humanos, los alimentos son la principal vía de exposición a estos compuestos (OMS, 2002) siendo los de origen animal los principales contribuyentes, debido a que estas sustancias, incluyéndose a los Policloro dibenzo-p-dioxinas (PCDDs), Policloro dibenzo Furanos (PCDFs) y los Policloro Bifenilos (PCBs), pueden bioacumularse en el tejido graso de animales (Schechter, Cramer, Boggess, Stanley, & and Olson, 1997). Una vez que se da la exposición mediante un el consumo de un alimento contaminado, este es rápidamente absorbido por el organismo, a una eficiencia de la absorción registrada de un 90% de para el 2,3,7,8-TCDF, por administración oral (Birnbaum & Couture, 1988). Posteriormente, estos contaminantes se bioacumularan en el organismo humano por periodos prolongado, siendo metabolizados y excretados a tasas muy bajas: se han registrado disminuciones mínimas de las concentraciones de estos contaminantes en suero sanguíneo a una tasa aproximada de 20 pg TEQ/g grasa por año (Yamamoto, Kudo, Arito, Ogawa, & Takata, 2015).

Existe evidencia que, en los productos hidrobiológicos, como los derivados de algunas especies de peces, existen concentraciones considerables de estos compuestos (Shelepchikov, y otros, 2008) (Jensen & Bolger, 2010). La bioacumulación de los PCDD/F y PCBs es particularmente importante en peces depredadores y con alto contenido graso (Sorencen, Lund, Cedeberg, & Ballin, 2015)

De acuerdo al último inventario publicado por el Consejo Nacional del Ambiente del Perú (2006) la generación total de dioxinas y furanos estimada para Perú, fue de 424,09 g

EQT/año para el año 2003, correspondiendo a una tasa de emisión de 29,92 µg EQT/hab.año y una distribución de 0,3 mg EQT/ km²*año; siendo las mayores contribuciones hacia el aire (46 %), los residuos (39%), y el suelo (14 %).

La presente investigación se enmarca dentro de la actividad de investigación gubernamental *Fortalecimiento de la investigación y control sanitario en las actividades pesqueras y acuícolas en el país*, financiada por el Ministerio de Producción del Perú (R.M. No. 265-2015-PRODUCE) y ejecutada por el Organismo Nacional de Sanidad Pesquera (SANIPES), la cual tiene como objetivo determinar la condición de inocuidad de las conservas de caballa (*Scomber japonicus peruanus*) de la industria peruana, producida durante el año 2016, respecto a su contaminación por Dioxinas y PCBs y realizar una evaluación técnica frente a los límites máximos permisibles (LMPs) establecidos en la legislación nacional e internacional, con la finalidad de aportar información y conocimiento científico para la evaluación de la exposición de COPs por ingesta de productos hidrobiológicos peruanos. Asimismo, promover la realización de futuros estudios de evaluaciones de riesgo para la salud humana, contribuyendo a salvaguardar la salud pública de los consumidores nacionales e internacionales. Se agrega que, la presente tesis busca contribuir al cumplimiento de los objetivos 2 y 14 de la lista de Objetivo de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, puesto que los resultados de esta investigación brindan conocimiento que aporta a conseguir un mundo donde los alimentos derivados de los recursos marinos sean inocuos.

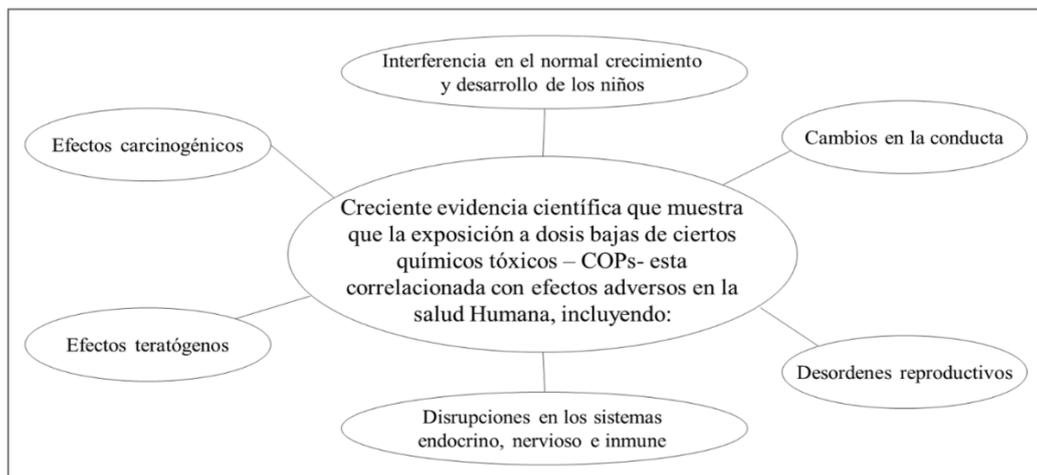
II. Marco Teórico

2.1. Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs)

De acuerdo al Convenio de Estocolmo (2010) los contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs o POPs por sus siglas en inglés) son sustancias químicas, constituidas por carbono que poseen una propiedades físicas y químicas particulares tales que, una vez liberadas en el medio ambiente presentan las características siguientes:

- Permanecen intactos durante períodos excepcionalmente largos (muchos años);
- Se distribuyen ampliamente en el medio ambiente como resultado de procesos naturales, desde su punto de emisión, hasta su repositorio final;
- Se acumulan en el tejido graso de los organismos vivos, incluidos los seres humanos, y se introduce en la cadena trófica.
- Son tóxicos para los seres humanos (Véase figura 1) y la vida silvestre (Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), 2010)

Figura 1. Principales efectos adversos de los COPs en la salud humana identificados por el Convenio de Estocolmo

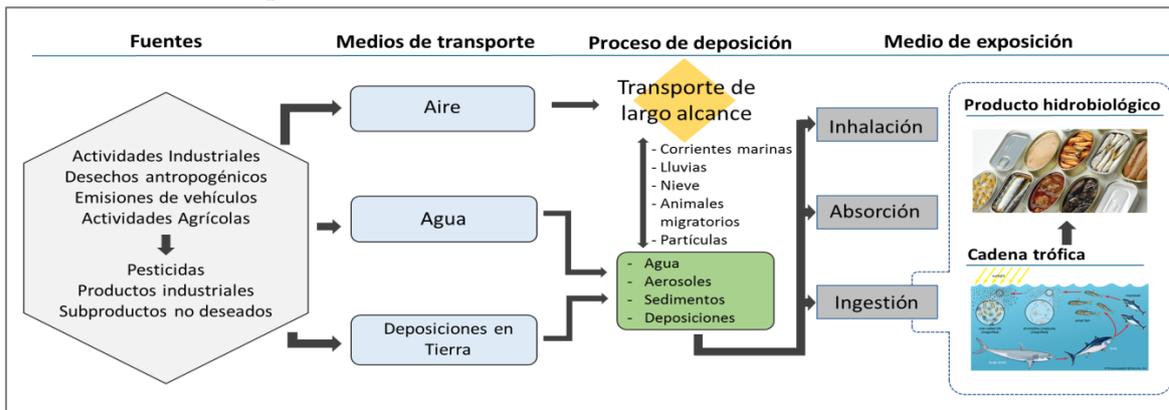


Fuente: UNEP (2011)

En la presente tesis, se resalta las características lipófilas, de persistencia y de amplia distribución de los COPs en el mundo que permite a estas sustancias introducirse fácilmente a las cadenas tróficas, generando biomagnificación, bioacumulación y efectos tóxicos en varias fases de la cadena, a nivel global. Ren *et al.* (2017), describe este fenómeno en cadenas tróficas acuáticas, observándose que los niveles de algunos COPs en el medio acuático y

sedimentos pueden ser bajos pero las concentraciones se incrementan en organismos como el fitoplancton y peces, observándose un aumento considerable de estos valores mientras ésta se realiza en organismos de niveles más altos de la cadena trófica, aún en ambientes remotos. Este fenómeno representa un peligro para la inocuidad alimentaria. En la figura 2 se muestra un modelo que representa el fenómeno de introducción de COPs en las cadenas tróficas, con un enfoque en cadenas acuáticas, resultando en la contaminación de recursos hidrobiológicos que serán transformados en alimentos de consumo humano y piensos.

Figura 2. Modelo simple de transmisión e introducción de los COPs a la cadena trófica



Elaborado a partir de Cook, y otros (2015)

Tomando en consideración estas características, el 25 de mayo de 1995, en un esfuerzo global de eliminar o restringir la producción, uso y emisión de los COPs (Gou & Kannan, 2015), el Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), a través de la Decisión 18/32, declaró que los COPs *plantean una importante y creciente amenaza para la salud humana y el medio ambiente* (PNUMA, 1995), estableciendo un hito histórico para el inicio de acciones intergubernamentales para la gestión de los COPs a nivel mundial.

Como parte de estas acciones, el 22 de mayo del 2001, se promulgó el Convenio de Estocolmo, un tratado global que mantiene el objetivo de proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los contaminantes orgánicos persistentes (Convenio de Estocolmo, 2017, pág. a). El Convenio busca lograr sus objetivos, en primer lugar, identificando y definiendo las características que definen a un COP (anexo D del Convenio), enlistando los compuestos químicos incluidos en la clasificación de COP (anexo A, B y C del Convenio); y, finalmente, estableciendo obligaciones y estrategias para la restricción y eliminación en la producción, el uso, el comercio, el almacenamiento y la liberación de estos (UNEP, 2011).

Actualmente, El Convenio de Estocolmo ha sido ratificado por 181 países de todo el mundo al mes de mayo del 2017 (Convenio de Estocolmo, 2017).

Figura 3. Estado de países que ratificaron el Convenio de Estocolmo a setiembre del 2016



Fuente: PCB Elimination Network (2016)

Respecto a las características definidas para la determinación de los COPs, el anexo D del Convenio establece los parámetros y niveles de cada característica y requisitos de información. A continuación, en la tabla 1 se muestra las condiciones de clasificación y requisitos establecidos para la determinación de COPs.

Tabla 1. Requisitos de información y criterios de selección de COPs del Convenio de Estocolmo

Identificación del producto químico:	
1	Nombres, incluidos el o los nombres comerciales, o los nombres comerciales y sus sinónimos, el número de Química Pura y Aplicada (IUPAC) registro del Chemical Abstracts Service (CAS)
2	Estructura, comprendida la especificación de isómeros, y la estructura de la clase química
Persistencia	
3	Vida media en: (1) agua superior a 2 meses; (2) tierra superior a 6 meses; (3) en sedimentos 6 meses
Bioacumulación	
4	Factor de bioconcentración o el factor de bioacumulación del producto químico en las especies acuáticas es superior a 5.000
5	Otros motivos de preocupación, como una elevada bioacumulación en otras especies, elevada toxicidad o ecotoxicidad
6	Datos de vigilancia de la biota que indiquen que el potencial de bioacumulación
Potencial de transporte a larga distancia en el medio ambiente	
7	Niveles medidos del producto químico en sitios distantes de la fuente de liberación que puedan ser motivo de preocupación
Efectos adversos	
8	Pruebas de efectos adversos para la salud humana o el medio ambiente
9	Datos de toxicidad o ecotoxicidad que indiquen el potencial de daño a la salud humana o al medio ambiente

Elaborado a partir de Convenio de Estocolmo (2010)

En base a estas características, el Convenio, en sus anexos (a, eliminación; b, restricción y c, monitoreo/reducción), incluyó una lista de doce COPs, conocidos como la docena sucia, reconocidos como causantes de diversos efectos adversos en los humanos y a los ecosistemas. Estos fueron clasificados de acuerdo a su origen o uso, siendo pesticidas, productos químicos industriales y sub-productos (Convenio de Estocolmo, 2017). Cabe mencionar que, en la relación original de doce COPs, fueron incluidas las Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs), Dibenzofuranos policlorados(PCDFs) y los Bifenilos policlorados (PCBs), sustancias plantadas como objetivo de estudio de la presente tesis.

Desde 2009, posteriores reuniones de comisiones de trabajo del convenio, han evaluado e incluido nuevas sustancias contaminantes en la clasificación de COPs (Convenio de Estocolmo, 2017). La tabla 2 muestra la relación de COPs ordenados por su año de inclusión en los anexos del convenio. Véase el anexo 2, en donde se muestra el listado de COPs clasificados por tipo de anexo al que pertenece y de acuerdo a su origen.

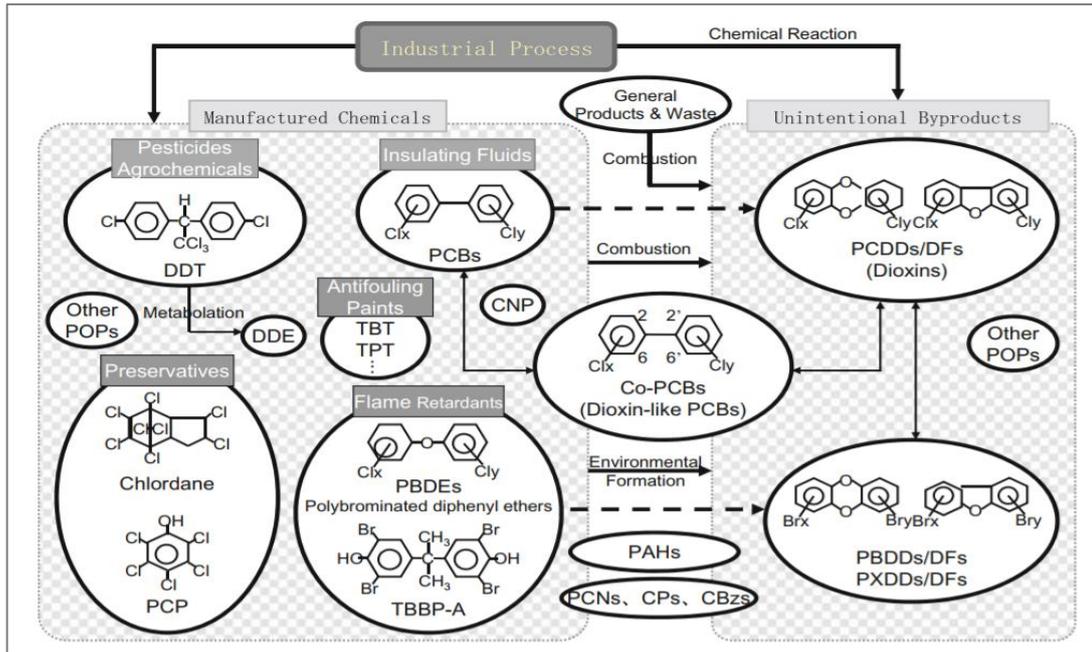
Tabla 2. Listado de COPs reconocidos por el Convenio de Estocolmo por fechas

12 COPs originales	COPs listados desde 2009	COPs listados desde 2012
Aldrin	Clorodeconas	Endosulfano
Clordano	α -HCH (Hexaclocicloexano)	COPs listados desde 2013
Dicloro difenil tricloroetano (DDT)	β -HCH (Hexaclocicloexano)	Hexabromociclododecano (HBCD)
Dieldrin	γ -HCH (Lindano)	COPs listados desde 2015
Endrin	Hexabromobifenilo	Hexaclorobutadieno
Hexaclorobenzeno (HCB)	Pentaclorobenzeno	Pentaclorofenol, sales y esteres
Heptacloro	Tetra y pentabromodifenil éter	Naftalenos policlorados (PCN)
Mirex	Octabromodifenil éter	COPs listados desde 2017
Bifenilos policlorados (PCBs)	Ácido perfluorooctanosulfónico (PFO's)	Decabromodifenil éter
Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs)	---	Parafinas cloradas de cadena corta
Dibenzofuranos policlorados(PCDFs)	---	---
Toxafeno	---	---

Elaborado a partir de Convenio de Estocolmo (2017)

En base a la lista oficial y las clasificaciones establecidas por el convenio, diversos autores han propuesto ordenamientos y han identificado relaciones entre los COPs. Como ejemplo, en la figura 4 se muestra el diagrama propuesto por Sakai (2016) en donde se describe las interacciones, procesos de transformación y clasificaciones de COPs.

Figura 4. Categorías de COPs: productos químicos manufacturados y subproductos químicos



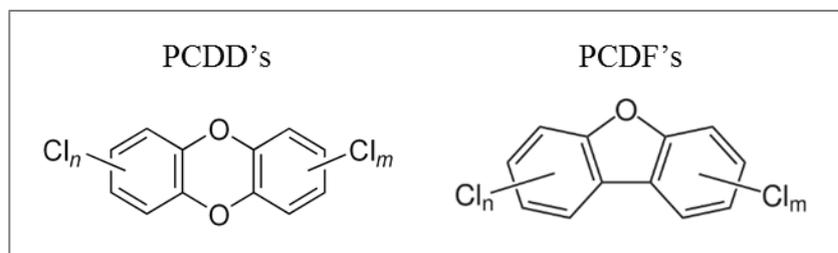
Fuente: Sakai (2016)

2.2. Policloro dibenzo-p-dioxinas y Policloro dibenzo Furanos

2.2.1. Descripción general

De acuerdo a la definición oficial del Convenio de Estocolmo (2010), las Policloro dibenzo-p-dioxinas y Policloro dibenzo furanos son compuestos tricíclicos aromáticos constituidos por dos anillos bencénicos unidos entre sí, en el caso de las dibenzo-p-dioxinas policloradas por dos átomos de oxígeno, mientras que en los dibenzofuranos policlorados por un átomo de oxígeno y un enlace carbono-carbono y átomos de hidrógeno que pueden ser sustituidos por hasta ocho átomos de cloro.

Figura 5. Fórmulas de dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) y dibenzofuranos policlorados (PCDFs)



Comúnmente denominadas “dioxina”, los Policloro dibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y Policloro dibenzo Furanos (PCDFs) son dos grupos de congéneres, conformados, para las PCDDs por 75 congéneres (Schecter A. , 1994) y 135 congéneres para los Policloro deibenzo

Furanos (PCDF). Entre de los más de 200 congéneres son 17 los congéneres de dioxinas considerados por la OMS como los más importantes, de acuerdo a su toxicidad (UE 2017/644, 2017). Dentro de este subgrupo, aquellos congéneres que mantiene mayor toxicidad son los que representan una configuración de 2,3,7,8-clorosustitución, de entre los cuales el 2,3,7,8- tetraCDD (TCDD) es el congénere más tóxico (Codex Alimentario, 1999).

Tabla 3. Propiedades físico-químicas de las dibenzodioxinas, dibenzofuranos

	pdf (°C)	pde (°C)	Pv (Pa)	S (µg/L)	Log K _{ow}	Const. de Henry (Pa*m ³ /mol)
PCDD (mono-octa)	89 - 322	284 - 510	1,1E-10 - 1,7E-2	7,4E-7-417	4,3 - 8,2	11.70
TCDF	184 - 258	375 - 537	5E-10 - 3,9E-4	1,16E-3 - 14,5	5,4 - 8,0	---
2,3,7,8 - TCDD	305	---	9,8E-8 - 4,5E-6	7,9E-3 - 0,317	6,8	6.80
OCDD	325-326	---	1,1E-10	----	8.20	0.68

Fuente: Fuster (2008)

Se precisa que en base a la similitudes de sus toxicidad y su mecanismo toxico, un grupo de compuestos halogenados cíclicos son reconocidos como compuesto “dioxinlike” o compuestos similares a las dioxinas, estos incluyen a un grupo de congéneres de losbifenilos policlorados (PCBs), éteres de difenilos, naftalenos policlorados y otros compuesto halogenados (Schechter A. , 1994).Diversos autores incluyen dentro de la calificación de dioxinas tan solo a los PCDD y a los PCDF, segregando a los demás compuestos similares a las dioxinas como compuestos distintos (Fiedler H. , 2003). Para efectos de la presente tesis, el termino dioxinas aludirá a las PCDDs y los PCDF.

Tabla 4. Listado de principales congéneres de PCDDs y PCDFs y sus registros CAS

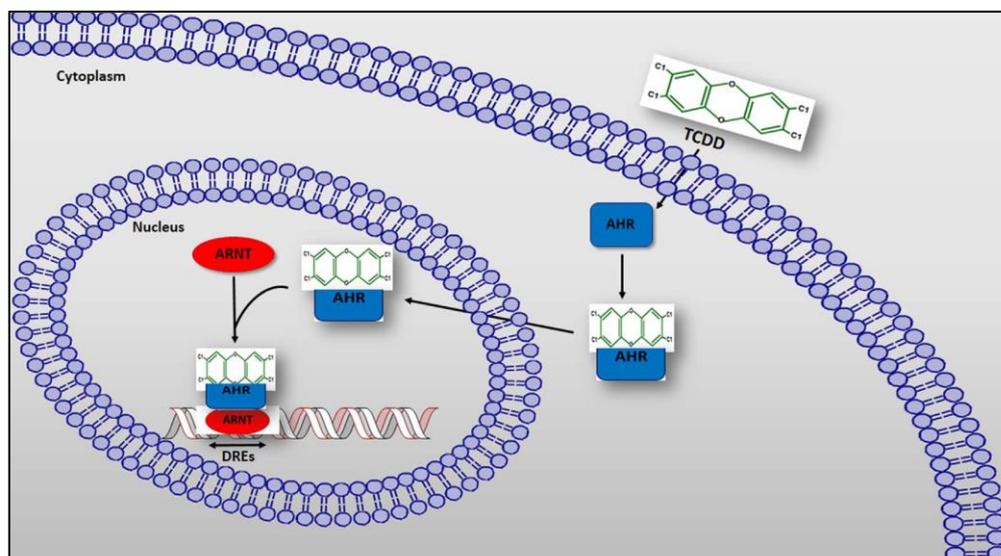
PCDD-congener	CAS-RN	PCDF-congener	CAS-RN
2,3,7,8-TetraCDD	1746-01-6	2,3,7,8-TetraCDF	51207-31-9
1,2,3,7,8-PentaCDD	40321-76-4	1,2,3,7,8-PentaCDF	57117-41-6
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	57653-85-7	2,3,4,7,8-PentaCDF	57117-31-4
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	19408-74-3	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	70648-26-9
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	35822-46-9	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	57117-44-9
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDD	58200-70-7	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	72918-38-8
OctaCDD	3268-87-9	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	60851-34-5

2.2.2. Toxicidad e impacto a la salud

Diversos estudios epidemiológicos y clínico muestran que la exposición accidental u ocupacional a las PCDDs, PCDFs y otros compuestos similares a las dioxinas inducen el desarrollo de síntomas de anormalidades en la salud y diversas condiciones de enfermedades (IARC, 1997; ATSDR, 1998; ATSDR, 1994; JECFA, 2002).

Se observa un mecanismo toxico característico en las dioxinas y compuestos similares: producen un espectro similar de efectos de toxicidad causada por un mecanismo común (Fuster, 2002), el cual consiste en una alta afinidad y capacidad activar a la proteína receptora citoplasmática *Arly hidrocarbano-receptor* (AhR), proteína identificada como elemento de respuesta frente sustancias xenobioticas (XRE) (Yoshioka, Peterson, & Tohyama, 2011), que específicamente regula las respuestas transcripcionales frente la presencia de dioxinas y sus compuestos similares (McIntosh, Hogenesch, & Bradfield, 2010). La potencia relativa de la toxicidad está dada por el nivel de afinidad de la molécula contaminante a la proteína Ah receptor.

Figura 6. Vía de señalización del receptor AhR frente la presencia de una TCDD

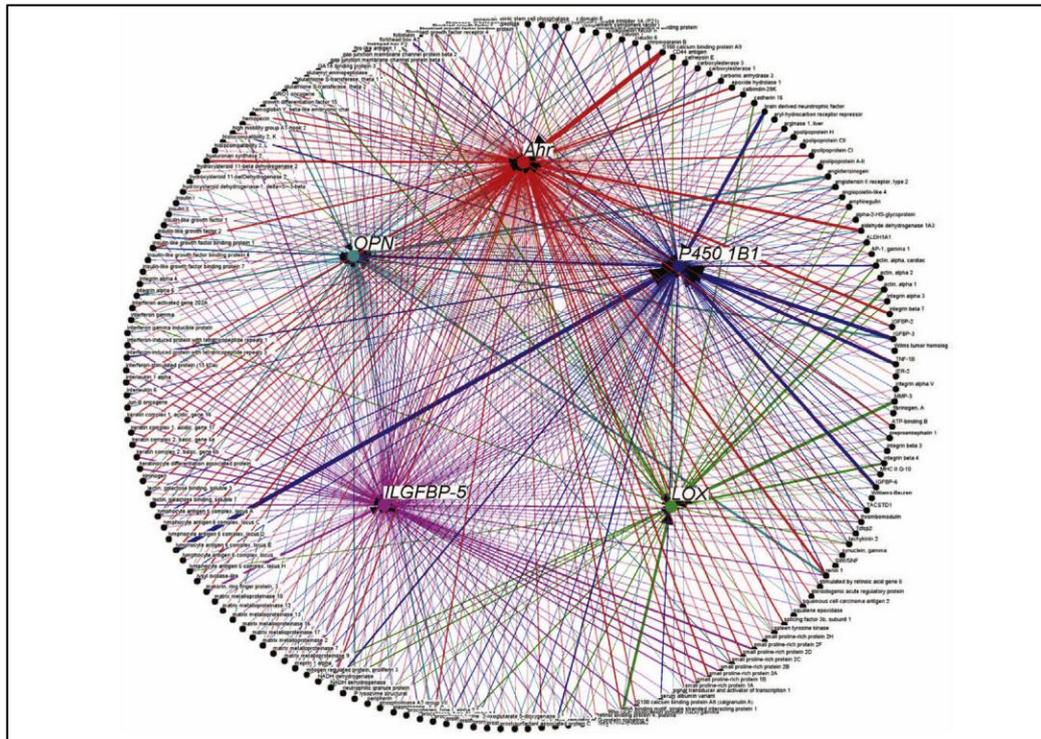


Fuente: Mohsenzadeh, Zanjani, & Karimi (2018)

De acuerdo a lo descrito por Sorg (2014), las dioxinas y los compuestos similares a las dioxinas actúan como compuestos agonistas para el receptor AhR, el cual se encuentra en el citoplasma celular esperando ser activada por una amplia variedad de agentes xenobióticos, contando con mayor poder agonista las TCDD/F. Este receptor se expresa en muchas de las células humanas incluyendo las células del riñón, hígado, piel, bazo, placenta, entre otros (Abel & Haarmann-Stemann, 2010), con el propósito de la regulación de muchos procesos fisiológicos en todo el cuerpo de los mamíferos, por lo que la activación del AhR induce un amplio espectro de efectos bioquímicos y tóxicos, como teratogénesis, modulaciones del sistema inmune y promoción de tumores (Quintana, 2013). De acuerdo a lo descrito por Johnson *et al.* (2004) y tal como se muestra en la figura 7, los procesos

genéticos en el humano en donde la participa el AhR responden a una interacción biológica compleja y abundante; la disrupción de la normal participación del AhR en estos procesos biológicos compromete el correcto desarrollo de cada uno de ellos.

Figura 7. Diagrama de redes de los procesos de interacción gen-gen en donde participa el AhR

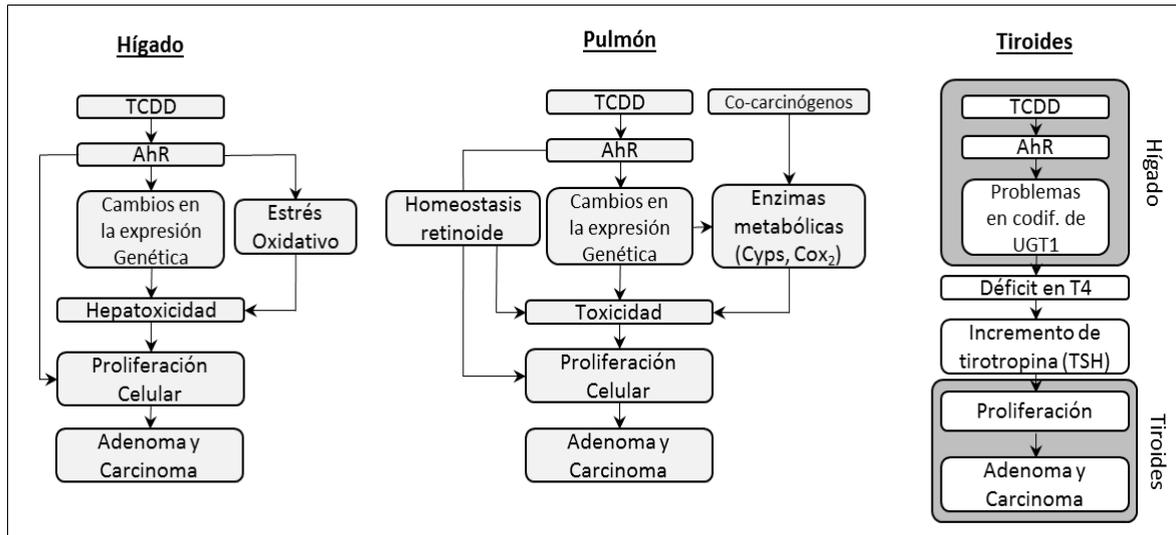


Fuente: Johnson y otros (2004)

Posteriormente a la exposición de un organismo a estos compuestos (considerando que la principal vía es la ingesta de alimentos contaminados, transportados por lípidos), estos se absorben fácilmente en el tracto gastrointestinal mediante la acción de quilomicrones (lipoproteínas) y se transportan fácilmente al sistema sanguíneo, donde se distribuye en los tejidos de todo el cuerpo y se unen, acumulan y/o eliminan (OMS, 2002). Respecto a la eficiencia de la absorción de estos compuestos, en experimentos con ratas, se ha observado un 90% de absorción de 2,3,7,8-TCDF por administración oral (Birnbaum & Couture, 1988). Esta distribución, acumulación o eliminación de las dioxinas está controlada por tres parámetros principales: la cantidad de grasa corporal, el metabolismo hepático (que depende de la dosis) y el metabolismo en general, lo que en mayoría de casos genera que las dioxinas se metabolizan lentamente (Wikoff, Fitzgerald, & Birnbaum, 2012). Respecto a su bioacumulación en el organismo, en los trabajos realizados por Yamamoto y otros (2015) se documentó las tasas de disminución de concentraciones de dioxinas en suero sanguíneo de trabajadores japoneses durante ocho años, evidenciando la baja tasa de disminución de las

concentraciones, en una razón promedio menor a 20 pg TEQ/g grasa por año. Respecto a su efecto carcinogénico, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasifica al TCDD en el Grupo 1 (carcinógeno para los seres humanos) y algunas otras dioxinas en el Grupo 3 (no clasificable en cuanto a su carcinogenicidad en seres humanos) (IARC, 2016).

Figura 8. Modo de acción hipotético de carcinogénesis por TCDD en tejido específico en roedores



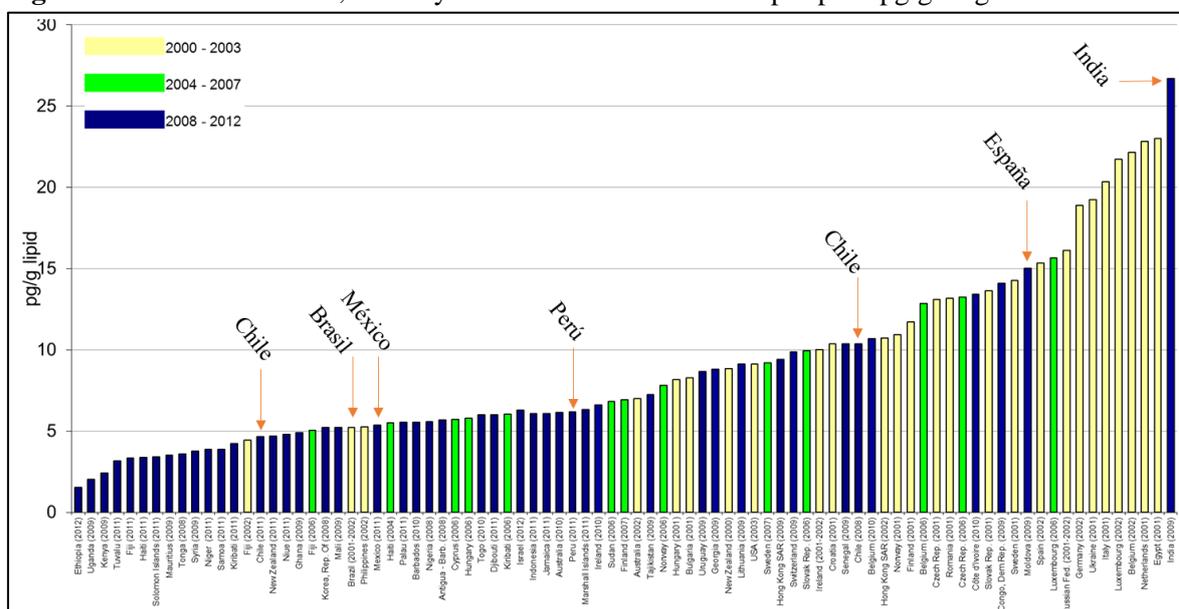
Adaptado de: Wikoff, Fitzgerald, & Birnbaum (2012)

La Organización Mundial de la Salud a través de documentos publicados del Programa Internacional de Seguridad Química (2010), advierte, de manera muy resumida, sobre las consecuencias de la exposición humana las dioxinas:

- La exposición a corto plazo a altos niveles de dioxinas y sustancias similares a las dioxinas en el ambiente puede causar lesiones en la piel conocida como acné clórico, el cual es persistente.
- A largo plazo la exposición ambiental provoca efectos tóxicos, incluida la inmunotoxicidad, efectos sobre el desarrollo y el desarrollo neurológico y los efectos sobre la tiroides, las hormonas y la función reproductiva. La población de mayor riesgo se considera al feto (madre en gestación) o al recién nacido. Alta probabilidad de desarrollo de mutaciones y enfermedades en el feto (efecto mutageno y teratógeno).
- Los estudios en animales experimentales indican carcinogenicidad en una serie de especies con múltiples tumores en diferentes órganos. Los estudios epidemiológicos en lugares de trabajo también indican carcinogenicidad en seres humanos en múltiples regiones del cuerpo.

Respecto a las concentraciones de las dioxinas en humanos, se han realizados monitoreos globales de los niveles de estos contaminantes en leche materna (indicador) de diversos países, en el marco de los acuerdos del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2013; Van Den Berg, y otros, 2017) o. En la figura 9 se muestran los resultados de la evaluación realizada por el Convenio (2013) de concentraciones de PCDD, PCDF y PCBs-dl en leche materna por países. Se han señalado los resultados de los pises de interés, tales como Perú y otros países latinoamericanos. Los resultados muestran que los valores de estos países se encuentran por debajo de los 7 pg/ g de grasa, valores que en comparación con algunos pises como India, son muy bajos.

Figura 9. Niveles de PCDD, PCDF y PCBs-dl en leche materna por país. pg/g de grasa



Fuente: Convenio de Estocolmo (2013)

Factores de Equivalencia Tóxica

En la naturaleza, los individuos mantienen mezclas complejas de congéneres de PCDD, PCDF y PCB en su composición, lo que complica la evaluación del riesgo para humanos, peces y vida silvestre. Por este motivo, en reuniones de expertos organizadas por la Organización Mundial de la Salud (OMS), se desarrolló e introdujo el concepto de Factores de Equivalencia Tóxica (FET) para facilitar la evaluación del riesgo y el control reglamentario de la exposición a estas mezclas de compuestos similares a las dioxinas (Van den Berg, y otros, 1998).

La aplicación de este concepto está basado en la relación de la toxicidad del Tetra-CDD y las toxicidades relativas de los compuestos similares a las dioxina (es decir, factores de

equivalencia tóxicos, TEF) determinados a partir de estudios in vitro e in vivo (Van den Berg, De Jongh, Poiger, & Olson, 1994). Este enfoque se basa en la evidencia de que existe un mecanismo común de toxicidad, mediada por la efectividad de la adhesión del compuesto al receptor AhR, como factor agonista, en las células (OMS, 2000).

Los criterios para la inclusión de un compuesto en el concepto TEF, son basados en características requisitos que debe presentar el compuesto (Van den Berg, y otros, 1998; Van den Berg, y otros, 2006), los cuales son:

- Muestran una similitud estructural con los PCDD y los PCDF;
- Se unen al AhR;
- Provocar respuestas bioquímicas y tóxicas mediadas por la adición al AhR;
- Ser persistente y acumularse en la cadena alimentaria, Contaminante Orgánico Persistente (COPs)

En junio de 2005 se celebró en Ginebra una reunión de expertos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) - Programa Internacional sobre Seguridad de las Sustancias Químicas, en la que se reevaluaron los factores de equivalencia tóxica (TEF) para los compuestos de tipo dioxina, incluidos algunos bifenilos policlorados (PCB). Para efectos de esta investigación se reportan los valores TEF propuestos por la OMS (2005) en el anexo 2.

La suma de la concentración de cada compuesto de tipo dioxina multiplicado por su TEF es la cantidad equivalente tóxica (TEQ), la cual representa la cantidad relativa de compuestos similares a las dioxinas (DLC, por sus siglas en inglés de dioxin-like compounds) de equivalentes de 2,3,7,8-T4CDD (Sakai, 2016), expresándose:

$$TEQ = \sum(DLC_i * TEF_i) \dots \dots \dots (1)$$

Donde DLC_i es la cantidad real del compuesto similar a las dioxinas (los congéneres de PCDDs, PCDFs, PCBs, PBDEs entre otros) y TEF_i es el Factores de Equivalencia Tóxica de cada compuesto o congénere. La aplicación de este concepto de expresión de las concentraciones de los PCDD, PCDFs y PCBs similares a las dioxinas ha sido generalmente adoptado por la normativa internacional (Codex Alimentarius, 2006; UE 2017/644, 2017)

2.2.3. Contaminación ambiental y fuentes de emisión

Considerando que los PCDDs y PCDFs son categorizados como subproductos de actividades antropogénicas y naturales (Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos

Persistentes (COP), 2010), estos pueden ser generados como resultado de diferentes tipos de reacciones incluyendo reacciones químicas, como en la fabricación de herbicidas, pesticidas, fungicidas, colorantes y emisión de actividades industriales; reacciones térmicas, tales como la incineración de múltiples tipos de desechos; reacciones fotoquímicas de degradación de ciertos compuestos; reacciones bioquímicas enzimáticas (IARC, 1997). La combustión incompleta de materia orgánica en presencia de cloro y productos químicos (PCBs o clorobenzeno) (Hutzinger, Choudhry, Chittim, & Johnston, 1985; Luijk, Akkerman, Slot, Olie, & Kapleljn, 1994), así como la quema de algunos plásticos (Ruusklnen, y otros, 1994; Katami, Yasuhara, Okuda, & Shibamoto, 2002), son algunos de los procesos más importantes a los cuales se le atribuye a la formación de dioxinas. Véase el anexo 3 para una descripción más detallada de otras reacciones o procesos.

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente - UNEP ha identificado las más importantes fuentes de emisión de PCDD/PCDF categorizándolas en 9 principales grupos (UNEP, 1999) los cuales se describen a continuación en la tabla 5.

Tabla 5. Fuentes más importantes de generación y contaminación con PCDD y PCDF

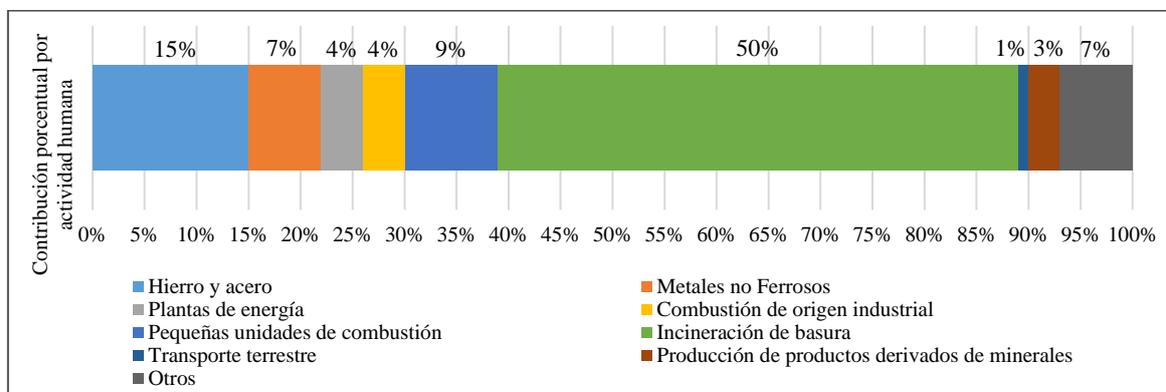
Hierro y acero	Las plantas de acero y hierro incluyendo, plantas de fundición, de sub productos y de coque.
Metales no Ferrosos	Plantas de procesamiento primario y secundario de cobre, aluminio, zinc y plomo
Plantas de energía	Plantas para la generación de energía con carbón, gas, petróleo crudo, madera
Combustión de origen industrial	Unidades industriales abastecidas con carbón, gas, petróleo, lodos de depuradora y cualquier material vegetal
Pequeñas unidades de combustión	En su mayoría se tratan de estufas y fuegos usando como combustibles carbón, gasolina y gas
Incineración de basura	Incluyendo incineración residuos sólidos municipales, residuos peligrosos, lodos de depuración, residuos hospitalarios, quema de madera y cremaciones
Transporte terrestre	Transporte público, camiones de carga o cualquier vehículo alimentado con gasolina y diésel
Producción de productos derivados de minerales	Fábricas de cemento, vidrio, cal, ladrillos, losas de baño etc.
Otros	Plantas de trituración, mezcla de asfalto, el secado de los forrajes verdes, industria maderera, industria química, industria papelera, incendios.

Adaptado de UNEP (1999)

Además, como acción de monitoreo, la UNEP, lleva registro de las emisiones de dioxinas en cierta cantidad de países considerados importantes, determinando la contribución porcentual de PCDD/PCDF al medio ambiente por las nueve principales actividades

antropogénicas responsables. La disposición de las contribuciones se encuentra graficado en la figura 10.

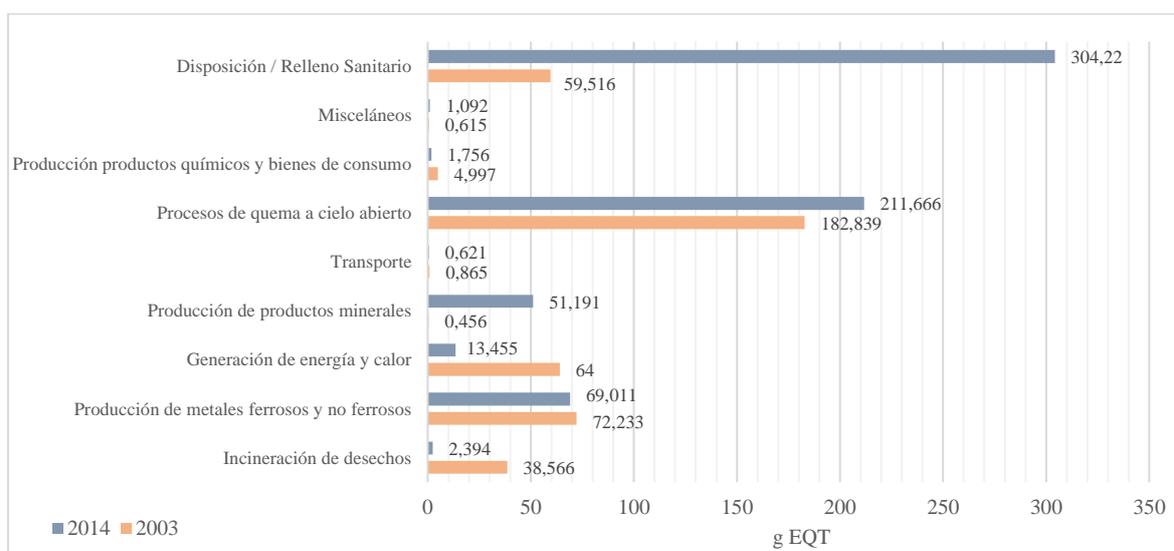
Figura 10. Contribución de PCDD/PCDF porcentual por sector a nivel Mundial



Elaborado a partir de UNEP (1999)

En el Perú, de acuerdo al Inventario Nacional de Fuentes y Liberación de dioxinas y Furanos (CONAM, 2006), usando como año base el 2003, se reporta que para ese año se liberó un total 424 g EQT/a. En resultados más recientes presentados de manera preliminar en los talleres de implementación del Convenio de Estocolmo en el Perú desarrollados por el Ministerio de Ambiente durante el mes de marzo del 2018, se reportó, en base al año 2014, una emisión anual total aproximada de 655,41 g EQT/a (MINAM/AMPHOS21, 2018). La figura 11 muestra la emisión de dioxinas y furanos por categoría de fuentes para los años 2003 y 2014.

Figura 11. Emisiones de dioxinas y furanos en el Perú por categoría de fuente emisora (2003, 2014)



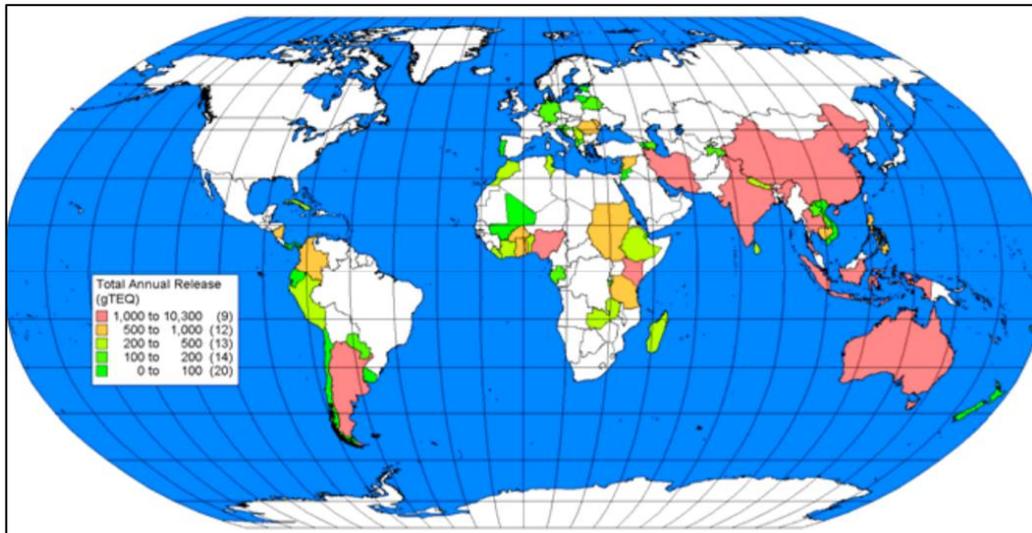
Elaborado a partir de CONAM (2006); MINAM/AMPHOS21 (2018)

Debe considerarse estos inventarios de dioxinas y furanos siguen los procedimientos y técnicas de estimación establecidos en el *Toolkit* propuesto por el Convenio de Estocolmo (2013), el cual permite calcular aproximaciones de las cantidades de dioxinas y furanos emitidas utilizando datos locales como base para las estimaciones realizadas, por lo que la fiabilidad de estos resultados depende de la calidad de los datos incluidos para el cálculo. Tal como se mencionada en el Inventario Peruano, los resultados mostrados no incluyen la obtención de datos derivados de programas de muestreo (CONAM, 2006).

Cabe mencionar que estos resultados reportados para Perú resultan bajos en comparación con los valores reportados en algunos países industrializados, tales como Estados Unidos que para el año 2000 emitió aprox. 4630 g EQT/a (U.S. EPA, 2013) o los valores reportados para Japón de 6300 g EQT/a para el año 1997, Alemania de 1210 g EQT/a para el año 1990 (Fiedler H. , 2001), Argentina de 2110.9 g EQT/a para el año 2001 (Ministerio de Salud de Argentina, 2004), Brasil de 2235 g EQT/a para el año 2008 (Ministerio del Medio Ambiente de Brasil, 2013), Colombia de 790.17 g EQT/a para el año 2002 (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia, 2003). Sin embargo, algunos países presentan valores inferiores tales como Canadá con 58 g EQT/a para el año 2015 (Minister of Environment and Climate Change, 2016), Chile con 85.61 g EQT/a para el año 2002 (Comisión Nacional del Medio Ambiente de Chile, 2004), Ecuador con 98.53 g EQT/a para el año 2003 (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2004). Los últimos datos reportados de emisiones mundiales, muestran un promedio anual estimado de 287 kg EQT/a, siendo los principales emisores los países industrializados de Norte América, Europa y Asia; registrándose una tendencia a la reducción de estas emisiones (Dopico & Gómez, 2015). La figura 12, muestra los resultados consolidados de los de los inventarios de emisión de dioxinas y furanos (PCDD y PCDF) por país, reportado por el UNEP (2011).

Tal como se observa, los valores de emisión de dioxinas son mayores en países desarrollados, esto atribuido a su mayor nivel de industrialización (Dopico & Gómez, 2015). Sin embargo, existe evidencia de que, en los países en desarrollo (e.i. Perú), si bien no se generan las enormes cantidades de dioxinas que los países altamente industrializados emiten, en algunas regiones, la ejecución de ciertas prácticas más comunes en estos países, como la quema de desechos sólidos o núcleos de actividad industrial, incrementa el riesgo de contaminación con PCDDs y PCDFs en las comunidades locales (*hot spot*) (Zhang, y otros, 2011; Lundin, y otros, 2013).

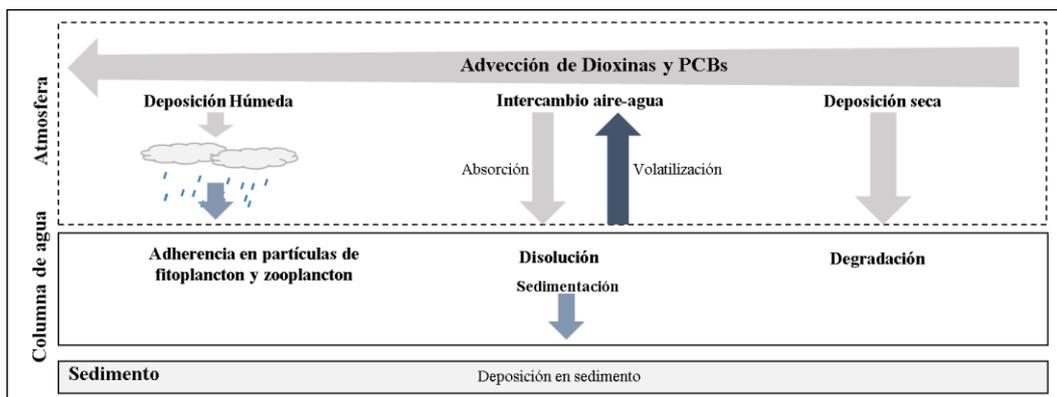
Figura 12. Emisiones anuales de dioxinas y furanos por país de acuerdo a inventarios nacionales



Fuente: UNEP (2011)

Cabe recalcar que las dioxinas y los PCBs, al ser COPs tiene la capacidad de desarrollar un transporte atmosférico de largo-rango (TALR) lo que les permite una amplia distribución atmosférica y una deposición en todo el mundo, especialmente en los océanos (Jurado, y otros, 2004). Los COPs, desarrollan procesos de deposición atmosférica oceánica, en los cuales, luego de su transporte, son depositados en los océanos bajo tres formas: Intercambio difusivo aire-agua (predominante), deposición seca de partículas y deposición húmeda de partículas (Dachs, y otros, 2002; Gioia, y otros, 2011) (Véase figura 13). Gracias este proceso las dioxinas y PCBs finalmente ingresan a las cadenas tróficas marinas.

Figura 13. Principales procesos de disposición atmosférica oceánica de COPs

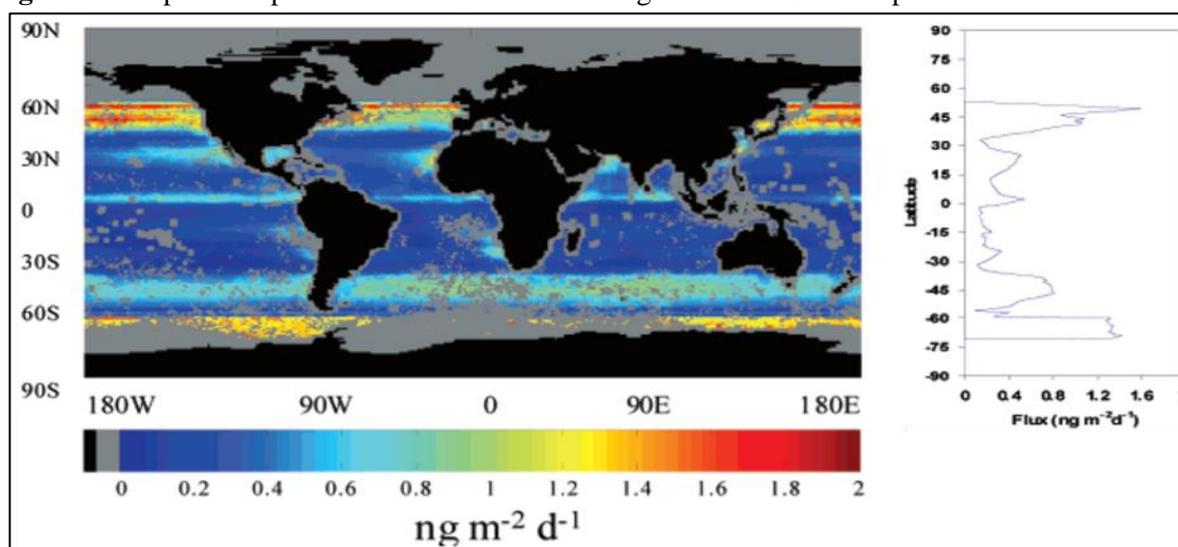


Elaborado a partir de: Gioia, y otros (2011)

Respecto a la distribución de dioxinas en el mundo, existen diversas formas de estimar este parámetro. Para efectos de esta tesis se mostrarán las formas relacionadas los procesos de deposición atmosférica oceánica: De acuerdo a lo reportado por Dachs *et al.* (2002) , sobre

modelos predictivos de deposiciones globales de COPs sobre la superficie oceánica, el proceso de intercambio difusivo aire-agua del PCB 52 (indicador de COPs) presenta flujos de acuerdo a la figura 14, en donde se observa que las mayores flujos de deposición se concentran por encima de la latitud 30N y por debajo de 60S, presentando un flujo considerable en la línea ecuatorial. Esto concuerda con lo reportado por Jurado *et al.* (2004), en donde se reporta para las CL5DDs mayores flujos de deposición entre las latitudes 60N y 30N (aprox. $10 \text{ pg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y flujos medios en la línea ecuatorial (aprox. $5 \text{ pg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y valores similares a los reportados por Dachs *et al.* (2002) para los PCBs .

Figura 14. Deposición por intercambio difusivo aire-agua del PCB 52 en superficies oceánicas



Fuente: Dachs y otros (2002)

2.2.4. Inocuidad Alimentaria

Se estima que alrededor del 90% de la exposición humana a las dioxinas se produce por medio de los alimentos, en particular los productos cárnicos, lácteos, pescados y mariscos (Codex Alimentarius, 2006; U.S. EPA, 2009). Como ya se ha mencionado, estos contaminantes presentan características lipófilas, permitiéndoles acumularse en todas las fases de la cadena alimenticia, para en muchos casos, finalmente bioacumularse en el tejido adiposo humano y otros tejidos, especialmente el hígado. Las PCDD/F han sido detectadas en todo tipo de alimentos de todo el mundo, especialmente en alimentos grasos de origen animal (Schrenk & Chopra, 2017).

Los resultados de los monitoreos más grandes de dioxinas y PCBs en alimentos desarrollados en la Unión Europea demuestran que existe la presencia de estos contaminantes todos los alimentos evaluados, en concentraciones diferentes: Se evidenció que las concentraciones

más altas se encuentran en los productos hidrobiológicos (derivados de pescados y mariscos), seguido por los productos derivados del hígado de animales terrestres, los productos lácteos y los productos cárnicos (EFSA, 2012).

Tabla 6. Niveles de dioxinas y PCBs similares a las dioxinas por grupo alimenticio calculado con OMS₂₀₀₅ TEQ en países de la Unión Europea (1995-2010).

Grupo alimenticio	Subgrupo	Unidad	Promedio	Percentil 95
Carne y productos cárnico	Rumiantes	pg/g grasa	0.91	2.37
	Aves	pg/g grasa	0.49	1.59
	Cerdo	pg/g grasa	0.2	0.42
Hígado y derivados (animales terrestres)	-	pg/g grasa	10.98	57.41
Carne de pescado	Anguila	pg/g ww	9.76	33.94
	Otros	pg/g ww	2.5	10.68
Hígado de pescado y derivados	-	pg/g ww	28.28	81.36
Aceites marinos	-	pg/g grasa	1.40	4.91
Leche fresca y productos lácteos	-	pg/g grasa	1.91	4.36
Huevo de gallina y derivados	-	pg/g grasa	1.62	5.16
Aceites vegetales y grasas	-	pg/g grasa	0.18	0.5
Frutas, vegetales y cereales	-	pg/g ww	0.05	0.22
Comida de bebés e infantes	-	pg/g grasa	0.03	0.08

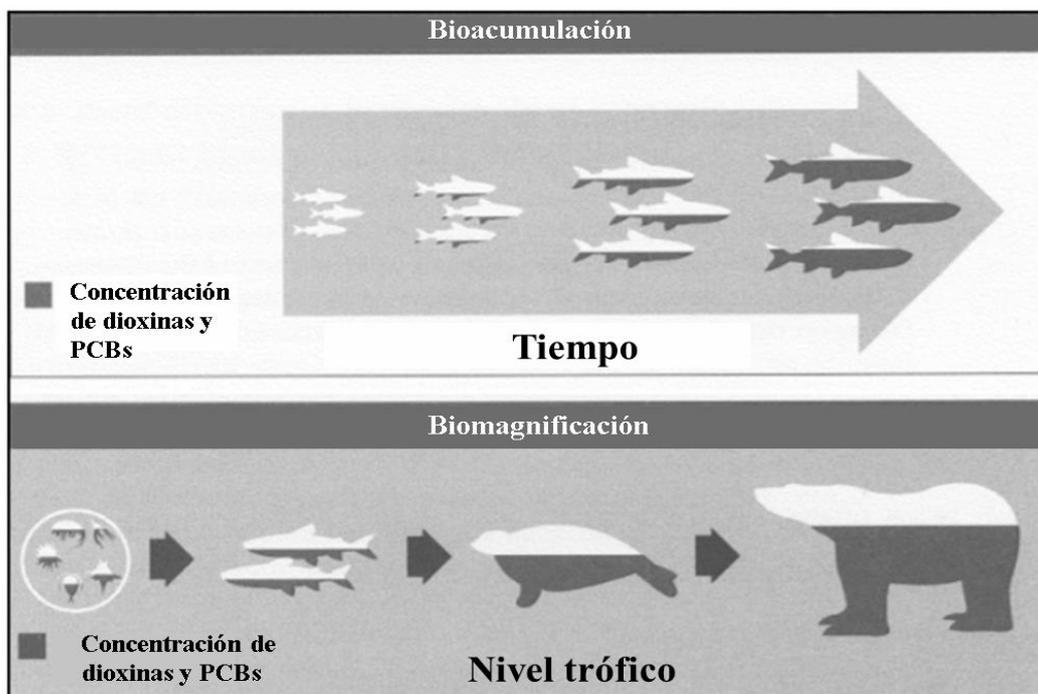
Adaptado de Schrenk & Chopra (2017) y en base a EFSA (2012)

También se ha observado que algunos minerales y oligoelementos obtenidos de fuentes naturales que son utilizados como aditivos alimentarios (bentonitas, arcillas, sales cálcicas, etc.), pueden contener trazas de dioxinas geogénicas originarias de sedimentos prehistóricos (Codex Alimentarius, 2006)

Considerando el comportamiento hidrófobo de los PCDD, PCDFs y los PCBs, tal como ya se ha mencionado, estos contaminantes tienen la capacidad de depositarse en la superficie de los cuerpos de agua y posteriormente, a través de diversos procesos, estos ingresan a los ecosistemas acuáticos, afectando a las especies que los habitan (Castro, Dachs, & Eisenreich, 2015). Respecto a la contaminación de animales acuáticos por dioxinas y PCBs similares a las dioxinas, aunque en los sistemas acuáticos los PCDDs y PCDF's normalmente se encuentran presentes en bajas concentraciones, la bioacumulación de algunos congéneres, especialmente los 2,3,7,8 -TCDD, puede representar una concentración significativa en pescados (IARC, 1997). La bioacumulación de PCDD/F es particularmente importante en peces depredadores y con alto contenido graso (Sorencen, Lund, Cedeberg, & Ballin, 2015).

Tal como muestra la figura 15, tanto las dioxinas como los PCBs pueden bioacumularse (incremento del nivel de concentración del contaminante de un organismo en el tiempo) y biomagnificarse (incremento del nivel de concentración del contaminante en la cadena trófica)

Figura 15. Bioacumulación y biomagnificación de los COPs



Fuente: Gioia, y otros (2011)

En este sentido, el Codex Alimentarius ha reconocido a este grupo de contaminantes como peligros asociados a los pescados y otros recursos hidrobiológicos: si bien las dioxinas y los PCB análogos a las dioxinas son poco solubles en agua, las moléculas pueden ser absorbidas por partículas minerales y orgánicas suspendidas en el agua, por lo que las superficies de los distintos cuerpos de agua estén expuestos al depósito aéreo de estos compuestos que, en consecuencia, se concentran a lo largo de la cadena alimentaria acuática. Asimismo, la entrada de aguas residuales o efluentes contaminados derivados de determinados procesos industriales que involucren la utilización de cloro, puede causar un elevado nivel de contaminación del agua y de sedimentos (Codex Alimentarius, 2006).

En la tabla 7 se muestra una recopilación de reportes de niveles de dioxinas y PCBs similares a las dioxinas (PCBs-dl) en diferentes recursos y productos hidrobiológicos de diferentes partes del mundo: se denota que las concentraciones son variables. Esta variabilidad mantiene relación con distintos factores de la especie o productos evaluados, considerando

como principales factores las condiciones medio ambientales del ecosistema en donde se desarrolla el individuo y las características específicas de la especie o producto. Considerando la información revisada e incluida en la tabla 7, se observa que los niveles más altos de PCDDs/PCDFs (promedio) se reportan en varias especies de las costas de Australia (27 ng TEQ/hg ww) y en trucha marina y caballa de las aguas de Noruega (9.9 y 4.9 ng TEQ/hg ww). Asimismo, los niveles más altos de Dioxinas+PCBs-dl fueron reportados en Australia en varias especies marinas (37 ng TEQ/hg ww) y en Vietnam en especies continentales (27.4 ng TEQ/hg ww).

Tabla 7. Concentraciones de dioxinas y PCBs similares a las dioxinas en pescados y productos hidrobiológicos por país (ng TEQ/hg ww)

No.	País	Año	Especie	PCDD+ PCDF	PCBs -dl	PCDD+PCDF+ PCBs-dl	Autor
1	España	2006	Sardina	0.22	1.19	1.41	Bocio <i>et al.</i> (2007)
2	España	2006	Atún	0.19	1.17	1.17	
3	España	2006	Caballa	0.23	0.89	0.89	
4	España	2006	Salmon	0.24	0.87	0.87	
5	EE.UU	2006	Depredadores (agua dulce)	0.006	0.036	0.042	U.S. EPA (2009)
6	EE.UU	2006	De fondo (agua dulce)	0.41	0.267	0.677	
7	Alemania	2009	arenque báltico	1.07	1.24	2.31	Karl <i>et al.</i> (2010)
8	Alemania	2009	arenque báltico	2.62	2.53	5.15	
9	Noruega	2003	Trucha marina	9.9	1.1	12.9	Knutzen <i>et al.</i> (2003)
10	Noruega	2003	Caballa	4.9	2.7	7.4	
11	Australia	2017	Varias	27	10	37	Manning <i>et al.</i> (2017)
12	España	2013	Congrio	0.31	3.15	3.46	Parera <i>et al.</i> (2013)
13	España	2013	Sardina	0.29	2.26	2.55	
14	Canadá	2006	Salmon	-	-	1.04	Rawn <i>et al.</i> (2005)
15	Canadá	2006	Tilapia	-	-	0.442	
16	Canadá	2006	Trucha	-	-	1.32	
17	Rusia	2008	Espadín báltico	2.09	1.81	4.00	Shelepchikov <i>et al.</i> (2008)
18	Rusia	2008	Arenque báltico (conserva)	1.68	3.84	5.52	
19	Rusia	2008	Salmon báltico	0.72	2.25	2.97	
20	Uganda	2013	Tilapia	0.01	0.01	0.02	Ssebugere <i>et al.</i> (2013)
21	Uganda	2013	Tilapia	0.07	0.01	0.08	
22	China	2008	Varias	4.37	5.38	9.89	Zhang (2008)
23	UE	2010	varias	1.45	1.65	3.09	EFSA (2010)
24	Vietnam	2015	de agua dulce	-	-	27.4	Tuyet-hanh <i>et al.</i> (2015)
25	Vietnam	2015	marino	-	-	1.90	

Existe cierta evidencia sobre el efecto de los tratamientos térmicos y cocinados en las concentraciones de dioxinas en alimentos. De acuerdo a lo reportado por Hori *et al.* (2005), las concentraciones de las PCDD y PCDF en caballa contaminada se redujo en un 62-73% cuando el pescado fue cocinado a la parrilla, y en un 84-87% cuando fue hervido. Similares resultados son reportados en los estudios realizados por la NCCEH del gobierno canadiense para el desarrollo de recomendaciones de consumo, en donde se realizó una extensa revisión bibliográfica, encontrándose que la reducción de dioxinas y PCBs en un alimento varía de acuerdo al tipo de cocinado y el tipo de alimento (Wang & Rideout, 2010). Se agrega que de acuerdo a lo reportado por Kim *et al.* (2009), las operaciones de procesamiento de las conservas del pescado redujeron en 80% las concentraciones totales de PCDF en el músculo del pescado.

2.2. Bifenilos Policlorados (PCBs)

2.2.1. Descripción general

Los Bifenilos Policlorados (PCBs) son compuestos químicos sintéticos y aromáticos que no son generados de manera natural (origen antropogénico) en el medio ambiente y que se encuentran distribuidos en el aire, agua, sedimentos y suelos de todo el globo terráqueo (NAP, 2001). Estos están formados por una estructura de dos grupos funcionales fenilos, dos anillos bencénicos unidos, en los cuales, algunos de sus átomos de hidrógenos han sido sustituidos por átomos de cloro (OMS, 2000). La fórmula química de los PCBs es $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ donde n varía entre 1 y 10 (homólogos) (Véase tabla 8). Teóricamente, son 209 diferentes congéneres posibles producto de las diferentes posiciones que pueden ocupar los átomos de cloro, pero son solo 130 los congéneres identificados (Codex Alimentarius, 1999).

Tabla 8. Grupos de PCBs homólogos y cantidad de congéneres por cada grupo

Grupo homologo	Formula química	# de cloros	# de congéneres en el grupo homologo	Número
Mono-clorobifenilo	$C_{12}H_9Cl_1$	1	3	1-3
Di-clorobifenilo	$C_{12}H_8Cl_2$	2	9	4-15
Tri-clorobifenilo	$C_{12}H_7Cl_3$	3	24	16-39
Tetra-clorobifenilo	$C_{12}H_6Cl_4$	4	42	40-81
Penta-clorobifenilo	$C_{12}H_5Cl_5$	5	46	82-127
Hexa-clorobifenilo	$C_{12}H_4Cl_6$	6	42	125-169
Hepta-clorobifenilo	$C_{12}H_3Cl_7$	7	24	170-193
Octa-clorobifenilo	$C_{12}H_2Cl_8$	8	9	194-205
Nona-clorobifenilo	$C_{12}H_1Cl_9$	9	3	206-208
Deca-clorobifenilo	$C_{12}Cl_{10}$	10	1	209

Fuente: Johnson, Chiarenzelli, Quensen, & Hamilton (2006)

De acuerdo con Mills *et al.* (2007), para la identificación de los congéneres de PCBs existen tres categorías: (i) Nombre estructural, el cual sigue las reglas de nomenclatura de la *Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC); (ii) Sistema de numérico de PCBs, un número del 1 al 209, precedido por la palabra “PCB” que se le asigna a cada congénere, basado en el sistema propuesto por Ballschmiter y Zell (1980), sistema adoptado y revisado por la IUPAC; y (iii) Número regional de registro, es el número asignado por la *Chemical Abstracts Service* y publicados en la base de datos del registro CAS. En la tabla 9. Se muestra un ejemplo de la aplicación de las formas de nomenclatura para un congénere de PCBs. El anexo 4 muestra la relación de nombres y numeración para los 209 congéneres de PCB.

Tabla 9. Nomenclaturas propuestas para los congéneres del PCBs (ejemplo)

Formula estructural (IUPAC)	Nombre estructural	Número de Ballschmiter y Zell	Sistema de numérico	Número CAS
2,2',3,3',4,5,6,6'-octacloro-1,1'-bifenilo	2,2',3,3',4,5,6,6'-octaclorobifenilo	PCB 199 (BZ)	PCB 200	52663-73-7

Los PCBs son sustancias químicas que poseen excelentes propiedades de aislamiento, puesto que son malos conductores de la electricidad y son resistentes a las llamas. Por estas características han sido ampliamente utilizados en equipos eléctricos como transformadores y condensadores (Sakai, 2016). Todos los congéneres del grupo de los PCBs son lipófilos y esta afinidad a compuestos lipídicos incrementa en función del nivel de cloración del compuesto. Su solubilidad en agua es muy baja. El nivel de cloración también determina la volatilidad del compuesto, volviéndose más volátil en relación a una menor cantidad de átomos de cloro. Estos compuestos son altamente resistentes a los tratamientos térmicos debido a su alto punto de inflamación (170-380 °C). Como muchos de los compuesto órgano-clorados, mucho de los PCBs son altamente resistentes, bioacumulables y cuentan con efecto biomagnificador a lo largo de la cadena alimentaria (OMS, 2000).

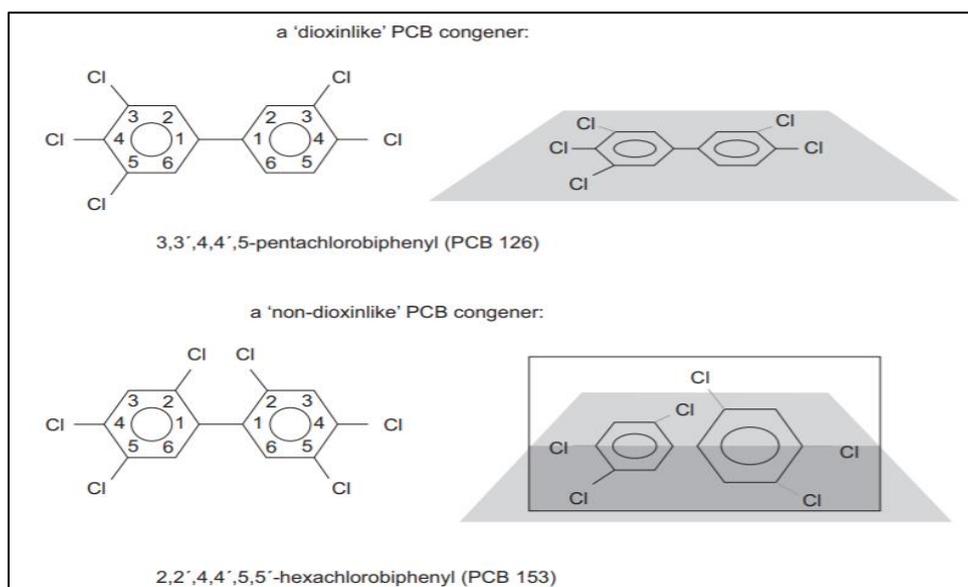
Tabla 10. Principales propiedades físico-químicas de algunos congéneres de PCBs

Grupo homologo	Peso molecular (g/mol)	Presión de vapor (Pa)	Solubilidad en agua (g/m ³)	Log K _w
Mono-clorobifenilo	188.7	0.9-2.5	1.21-5.5	4.3-4.6
Di-clorobifenilo	223.1	0.008-0.6	0.06-2.0	4.9-5.3
Tri-clorobifenilo	257.5	0.0003-0.22	0.015-0.4	5.5-5.9
Tetra-clorobifenilo	292.0	0.002	0.0043-0.010	5.6-6.5
Penta-clorobifenilo	326.4	0.0023-0.051	0.004-0.02	6.2-6.5
Hexa-clorobifenilo	360.9	0.0007-0.012	0.0004-0.0007	6.7-7.3
Hepta-clorobifenilo	395.3	0.00025	0.000045-0.0002	6.7-7
Octa-clorobifenilo	429.8	0.0006	0.0002-0.0003	7.1
Nona-clorobifenilo	464.2	-	0.00018-0.0012	7.2-8.16
Deca-clorobifenilo	498.7	0.00003	0.000001-0.000761	8.26

Fuente: Mackay, Shu, & Ma (1992)

Tal como se ha mencionado anteriormente, los PCBs pueden clasificarse en dos grupos en función de su mecanismo toxico: los PCBs similares a las dioxinas (PCBs-dl, por sus siglas en ingles) y PCBs similares (PCBs non-dl) (Schrenk & Chopra, 2017). Esta categorización radica en que existe un conjunto de congéneres de PCBs, los PCBs-dl, presentan un mecanismo toxico similar a las de las dioxinas (PCDD y PDCF), basado en la afinidad de estas moléculas al receptor citoplasmático AhR, en menor poder que de las dioxinas. Esta afinidad de los PCBs-dl se debe a la similitud de la estructura de la molécula de un PCBs-dl a un PCDD o un PDCF. Por otro lado, tal como se observa en la figura 16, los PCBs non-dl, aunque también presentan una estructura similar a las dioxinas, la posición dimensional de los grupos aromáticos es tridimensional, no cloplanar (Schrenk & Chopra, 2017). Estas diferencias dimensionales en la estructura molecular definen el mecanismo toxico de ambos grupos de PCBs, así como su toxicidad y otras características.

Figura 16. Diferencia química-estructural entre los PCBs-dl y no similares a las dioxinas



Fuente: Schrenk & Chopra (2017)

2.2.2. Toxicidad e impacto a la salud

Los resultados de estudios *in vitro*, en animales (mamíferos) en laboratorio (*in vivo*) y estudios epidemiológicos y clínicos en humanos proponen fuerte evidencia del potencial toxico, mutageno, teratógeno y carcinogénico de los PCBs (JECFA, 2002; JECFA, 2016; IARC, 2016; ATSDR, 2000). En el caso de estudios en humanos, estos se limitan a la evaluación clínica y epidemiológica de los incidentes donde se generó una exposición a dosis importantes de PCBs, como en los accidentes Yoshu en Japón (contaminación por aceite de arroz) (Yamamoto, Kudo, Arito, Ogawa, & Takata, 2015) y el accidente de Yu-Cheng en

Taiwán (contaminación por aceite de cocinar contaminado) (Hsu, Yu, Chen, Guo, & Rogan, 1994), entre otros. En este tipo de eventos se ha podido registrar los efectos a la salud humana.

La Agencia para las Sustancias tóxicas y registro de enfermedades del Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU., en sus evaluaciones de perfil toxicológicas, describe los resultados de investigaciones que demuestran efectos en la salud de los PCBs (ATSDR, 2000). En la tabla 11 se muestra un extracto de estos efectos.

Tabla 11. Resumen de los principales efectos de la exposición a los PCBs

Tipo de efecto	Descripción
Efectos hepáticos	El espectro de posibles efectos hepáticos registrados en evaluaciones en mamíferos incluye la inducción enzimática microsomal, agrandamiento del hígado, aumento de los niveles séricos, de las enzimas hepáticas y lípidos, y las alteraciones histopatológicas que progresan en lesiones necróticas y tumores.
Efectos endocrinos	Aunque la evidencia obtenida para exponer los efectos de morbilidad en tiroides y en el sistema endocrino en humanos es limitada, experimentos con mamíferos han demostrado sus efectos, los cuales se resumen en dos puntos: (i) la exposición a los PCB en el útero y/o durante el desarrollo temprano (por ejemplo, a través de la leche materna) puede reducir los niveles circulantes de las hormonas tiroideas en el feto o el recién nacido, lo que puede dar lugar a un estado de hipotiroidismo durante desarrollo; y (ii) la importancia de las hormonas tiroideas en el desarrollo normal del cerebro, genera de trastornos del neuro-desarrollo y déficits asociados con el hipotiroidismo.
Efecto dermal	Las lesiones dermales son los efectos que se observan en un corto plazo luego de una exposición. Incluyen irritación de la piel, cloro-acné (aparición masiva de codones), pigmentación de las uñas y piel.
Efecto ocular	Incluyen hipersecreción de las glándulas de Meibomio, pigmentación anormal de la conjuntiva, hinchazón de párpados. Estos efectos oculares pueden continuar después de haber cesado la exposición, posiblemente como resultado de la acumulación del agente causal en el tejido adiposo de la piel.
Efectos neuronales	En general, las investigaciones sustentan que los efectos neuronales ocurren en etapas tempranas de desarrollo y durante la gestación. Los efectos son alteraciones del desarrollo neuronal que, de acuerdo a estudios epidemiológicos, generan problemas con los reflejos y psicomotrices, déficit de memoria, aprendizaje e IQ.
Efectos reproductivos	Investigaciones realizadas en poblaciones que consumían pescados azules contaminados, identificaron una correlación entre las concentraciones del contaminante en sangre y el acortamiento del ciclo menstrual en mujeres, reducción de la probabilidad de embarazo y deformidad en los espermatozoides en hombre.

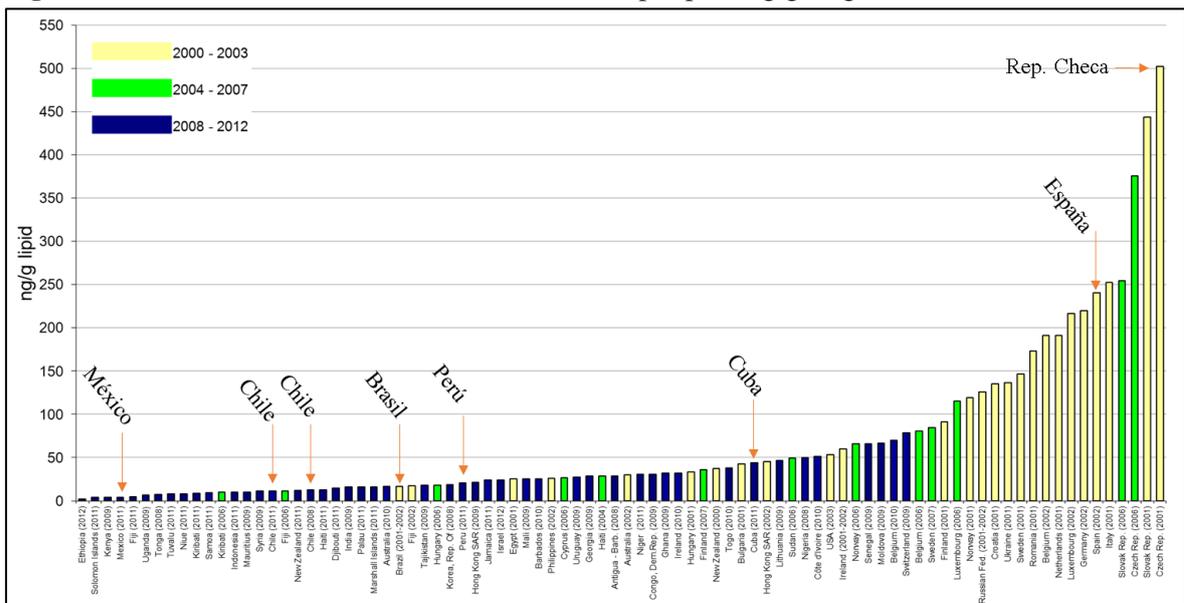
Fuente: ATSDR (2000)

Respecto a los efectos carcinogénicos, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasificó a los PCBs, en el Grupo 2A (probablemente carcinógeno para los seres humanos), debido a que la información disponible no era suficiente y concluyente para determinar de forma veraz este efecto. Sin embargo, la última actualización de la lista, incluye a los PCBs en el *Grupo 1* (carcinógeno para los seres humanos) (IARC, 2016).

Respecto su acumulación y cinética en el cuerpo humano, en la investigación en los estudios clínicos y epidemiológicos de Yamamoto y otros (2015) se registró que las concentraciones de PCBs coplanares en suero de sangre evaluadas por 7 años, varían sin demostrar una considerable tendencia a la reducción.

Respecto a las concentraciones de las PCBs en humanos, se han realizados monitoreos globales de los niveles de estos contaminantes en leche materna (indicador) de diversos países, en el marco de los acuerdos del Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2013; Van Den Berg, y otros, 2017) o. En la figura 17 se muestran los resultados de la evaluación realizada por el Convenio de Estocolmo (2013) de concentraciones de PCBs non-dl en leche materna por países. Se han señalado los resultados de los paises de interés, tales como Perú y otros países latinoamericanos. Los resultados muestran que los valores de estos países se encuentran por debajo de los 25 ng/ g de grasa, valores que en comparación con algunos paises como Rep. Checa, son muy bajos.

Figura 17. Niveles de PCBs non-dl en leche materna por país. ng/g de grasa



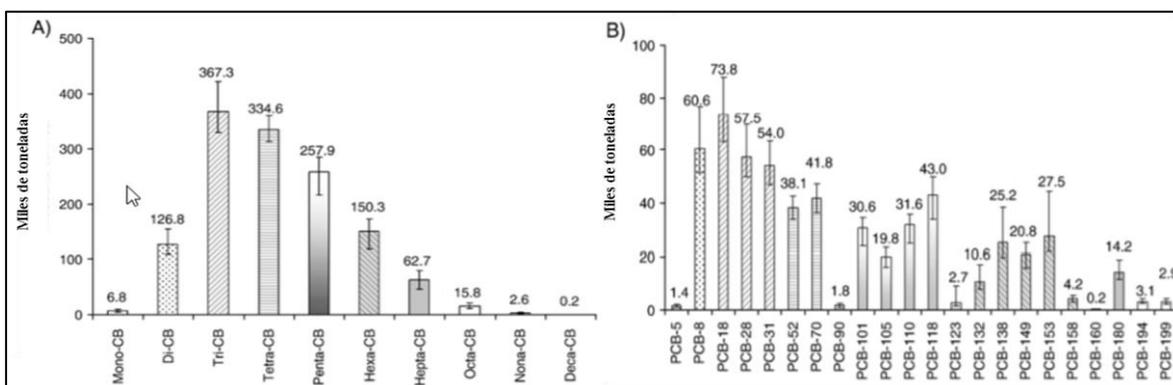
Fuente: Convenio de Estocolmo (2013)

2.2.3. Contaminación ambiental y fuentes de emisión

La contaminación ambiental por bifenilos policlorados (PCBs) fue reportada por primera vez por Jensen (1966) durante los 60s, quien identificó estos compuestos en biota marina de las costas de Suecia. Desde entonces ha existido una enorme cantidad de reportes de contaminación de todo el mundo (JECFA, 2016). Se estima que durante los años 1930 y 1993 la producción global de PCBs fue de 1.324 millones de toneladas (Breivik, Sweetman, Pacyna, & Jones, 2002), con la finalidad de ser utilizado en una amplia variedad de productos: en sistemas cerrados, como por ejemplo en capacitores y transformadores eléctricos, fluidos de transferencia de calor y fluidos hidráulicos; y como insumo de productos de sistema abierto como solventes, retardantes de flama, adhesivos, papel auto-copiador, pinturas, pesticidas, entre otros (UNEP, 1999).

Tal como muestra la figura 18, la producción global de todos los homólogos y congéneres de PCBs no fue igual: ciertos congéneres y grupos de homólogos fueron producidos en mayor cantidad. De acuerdo a Breivik *et al.* (2002), durante el periodo 1930-1993, los tri-clorobifenilos y los tetra-clorobifenilos fueron los grupos de homólogos más producido y para el caso por generes, fueron los PCBs 18, 8 y 28, respectivamente. Identificar los PCBs que presentan mayor producción resulta importante, puesto que se reconoce los diferentes niveles de toxicidad y otras características que presentan cada congénere, además, tomando en cuenta la persistencia de estos contaminantes, estas producciones, actualmente, podrían ser responsables de la contaminación de ciertos elementos del ecosistema global.

Figura 18. Producción global estimada de (a) homólogos y (b) congéneres de PCBs en miles de toneladas. Periodo 1930-1993



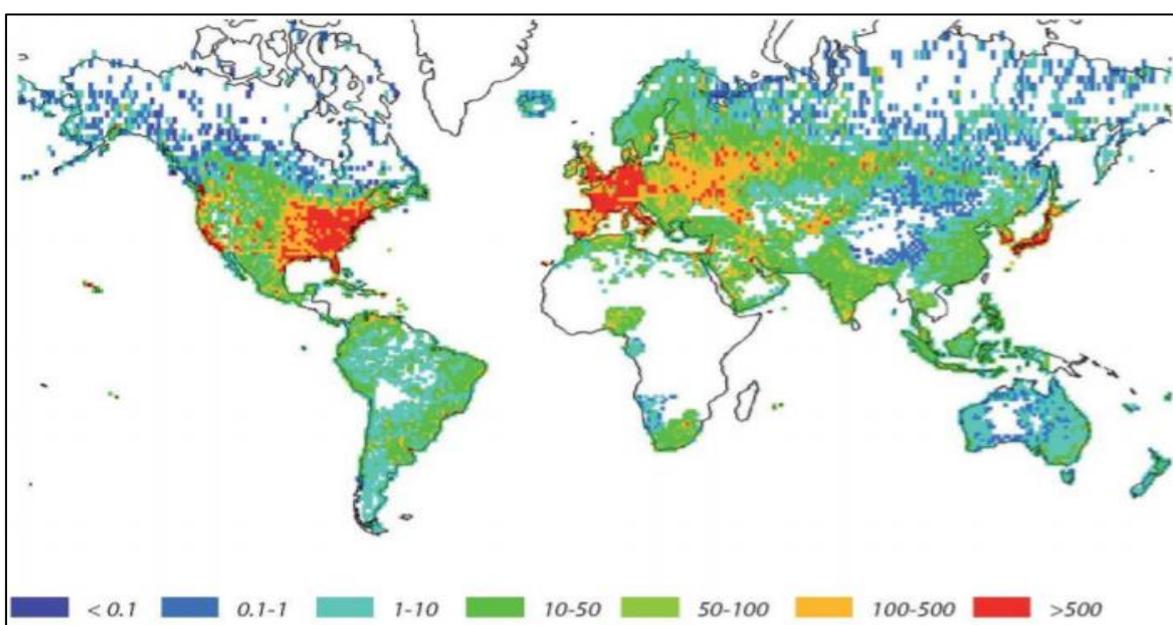
Fuente: Breivik, Sweetman, Pacyna, & Jones (2007)

La producción de los PCBs fue concentrada principalmente en los países industrializados: de acuerdo a los cálculos realizados por Breivik *et al.* (2002), tal como se muestra en la

figura 17, la utilización de esta sustancia (producción reportada/número de habitantes) se concentra en ciertas regiones (zonas rojas), resaltándose Estados Unidos, Europa y Japón.

Los PCBs fueron comercializados por un grupo de compañías, siendo la mayor productora la empresa Monsanto, la cual comercializó una mezcla de distintos congéneres de este COP bajo el nombre de Aroclor, en distintas presentaciones y formulaciones (e. i. Arclor 1221, 1232, 1016, 1248, 1254, 1260) (Holoubek, 2001). Estos productos fueron utilizados con distintos fines, dependiendo de su formulación (Véase Anexo 6 para detalle de composición de los aroclor). De acuerdo a U.S. EPA (1976) el Arclor 1242 fue el más comercializado; sin embargo, fue el Arclor 1254 el más versátiles por sus diversas aplicaciones, utilizado ampliamente en todo el mundo (Johnson, Chiarenzelli, Quensen, & Hamilton, 2006). En el Perú, de acuerdo a los trabajos del IMARPE, se identificó biota marina contaminada con residuos de 1254 y 1260, en concentraciones bajas, cercanas a las desembocaduras de ríos, relacionadas con las actividades industriales y agropecuarias de los valles costeros (Martínez & Jacinto, 1997; Cabello & Sánchez, 2002).

Figura 19. Uso global estimado de PCBs por región. Toneladas métricas/hab



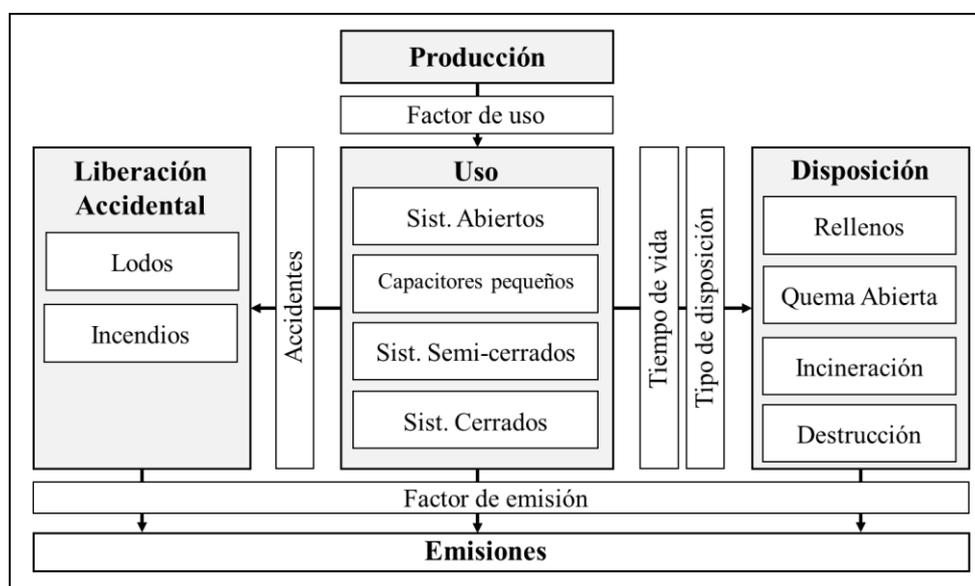
Fuente: Breivik, Sweetman, Pacyna, & Jones (2002)

De acuerdo a los últimos reportes de inventarios peruanos de bifenilos policlorados (PCB) de los años 2005-2006, respecto a la emisión o almacenamiento de este contaminante, el subsector eléctrico es el principal, reuniendo la mayor cantidad de fuentes de PCBs, considerando las cantidades de estos contaminantes y riesgos que involucran los equipos ampliamente utilizados en este subsector (ejemplo: transformadores). Los resultados

mostraron que existía un total de 109 equipos declarados contaminados con PCB a nivel nacional. Fueron los sectores Industria (64,2%) y Minería (14,7%) son los que tuvieron un mayor número; sin embargo, el sector Minería cuenta con una mayor cantidad de aceite contaminado con PCB (30 636 kg), seguido del sector Industrias con 24 638,4 kg. El 78% de éstos se encuentran en Lima, perteneciendo el 73% al sector Industria, luego está Pasco (14,7%), cuyos equipos pertenecen a dos empresas mineras (CONAM, 2006).

Cabe precisar sobre la dinámica y proceso que siguen los PCBs para su emisión al medio ambiente: considerando que estos son productos elaborados intencionalmente, a diferencia de las dioxinas, su emisión no solo está sujeta a su liberación accidental, sino que se suscitan diversas operaciones para determinar la emisión total. Este proceso y dinámica fue descrita y analizada por Breivik *et al.* (2002), quien propone un modelo que describe dichas actividades necesarias para la emisión de estos contaminantes al medio ambiente (Véase Figura 20). Debe considerarse que los PCBs se encuentran incluidos en el anexo “A” del Convenio de Estocolmo, por lo que se han establecidos prohibición para su producción y eliminación en los países miembros (Convenio de Estocolmo, 2010).

Figura 20. Modelo de balance de masa de Breivik *et al.* (2002) de la producción y emisión de PCBs



Fuente: Breivik *et al.* (2002)

2.2.4. Inocuidad Alimentaria

Al igual que en las dioxinas, la ruta de exposición humana más importante a los PCBs es a través del consumo de los alimentos contaminados (JECFA, 2016; JECFA, 2002). La

exposición ocurre cuando el contaminante ingresa a la cadena alimentaria, bioacumulándose en los diferentes elementos de la cadena, hasta que un individuo contaminado es dispuesto como alimento, el cual es ingerido por un consumidor (WWF, 2008). Los alimentos de origen animal son una fuente importante de exposición (NRC, 2001; EFSA, 2012).

Los resultados de los monitoreos más grandes de dioxinas y PCBs en alimentos desarrollados en la Unión Europea demuestran que existe la presencia de PCBs (dl y non-dl) todos los alimentos evaluados, en concentraciones diferentes (Véase tabla 12): Se evidenció que las concentraciones más altas se encuentran en los productos hidrobiológicos (derivados de pescados y mariscos), especialmente en los productos derivados del hígado; seguido por los productos derivados del hígado de animales terrestres, los productos lácteos y los productos cárnicos (EFSA, 2012). Cabe mencionar que la legislación europea a determinado, para alimentos, un grupo de 6 congéneres de los PCBs non-dl, considerados como indicadores (PCBs: 28, 52, 101, 138, 153, 180). Este grupo de congéneres representa la concentración total de todos los congéneres de PCBs non-dl ((UE) 1259/2011, 2011)

Tabla 12. Niveles PCBs non-dl por grupo alimenticio en países de la Unión Europea (1995-2010).

Grupo alimenticio	Subgrupo	Unidad	Promedio limite inf.	Promedio limite sup.
Carne y productos cárnico	Cerdo	µg/g	3.39	4.26
	Aves	µg/g	2.56	22.64
	Hígado	µg/g	13.79	14.67
Carne de pescado	Pesca (Marina)	µg/g	3.9	4.41
	Pesca (Contin.)	µg/g	17.79	18.43
	Arenque (salvaje)	µg/g	16.74	17.31
	Salmon y trucha (salvaje)	µg/g	16.74	17.31
	Salmon y trucha (cultivada)	µg/g	3.64	4.72
	Mariscos	µg/g	1.60	1.84
	Hígado de pescado y derivados	-	µg/g	249.19
Aceites marinos	-	µg/g	29.02	29.30
Leche fresca y productos lácteos	-	µg/g	8.59	9.00
Huevo de gallina y derivados	-	µg/g	11.00	12.27
Aceites vegetales y grasas	-	µg/g	3.15	3.25
Frutas, vegetales y cereales	-	µg/g	0.11	0.18
Comida de bebe e infantes	-	µg/g	0.82	0.86

Elaborado a partir de EFSA, 2012

Cabe mencionar que existe evidencia de que los PCBs, aun considerando sus características hidrófobas, pueden introducirse a los ecosistemas acuáticos de todo el mundo y en las cadenas tróficas que se desarrollan en ellos (Bowes & Jonler, 1975; Holden, 1972), a través de diversos procesos, tales como la absorción por los invertebrados bentónicos que están en contacto con los sedimentos contaminados. Estos invertebrados son consumidos por otros organismos acuáticos, como los peces. Los peces y otros recursos hidrobiológicos bioacumulan PCBs por absorción directa a través de las branquias y por el consumo de sedimentos contaminados, insectos y peces pequeños (Evans, Noguchi, & Rice, 1991). Además, a lo largo de la cadena trófica marina existe un efecto biomagnificador de este contaminante (Borgå, Gabrielsen, & Skaare, 2001). Algunos estudios globales en pescados marinos demuestran que los PCBs son contaminantes recurrentes en diversas especies analizadas en todos los océanos del mundo, en concentraciones variables por región, encontrándose los valores más altos en los mares Báltico y Mediterráneo y del océano pacífico asiático (Ueno, y otros, 2005; Bonito, Hamdou, & Sandin, 2016) .

Diversos estudios han demostrado que existe una correlación significativa entre la cantidad de pescado consumido proveniente de cuerpos de aguas contaminados y la carga corporal de organoclorados en los seres humanos, específicamente de PCBs (NRC, 2001). En base a estas características los PCBs son considerados peligros de riesgo en producto hidrobiológicos (Bhavsar, Fletcher, Reiner, & Jackson, 2007; Bocio, Domingo, Falcó, & Llobet, 2007; UE 2017/644, 2017) . En la tabla 13 se muestra una recopilación de reportes de niveles de PCBs non-dl en diferentes recursos y productos hidrobiológicos de diferentes partes del mundo: se denota que las concentraciones son variables.

Tabla 13. Concentraciones de PCBs no similares a las dioxinas en pescados y productos hidrobiológicos (ng /kg ww)

No.	País	Año	Especie	PCBs (ng/kg ww)	Autor
1	Italia	2014	Merluza europea	71080.0	Barone <i>et al.</i> (2014)
2	Italia	2014	Caballa	13770.0	
3	Italia	2014	Lenguado	218660.0	
4	Italia	2001	Caballa	80600.0	Bayarri <i>et al.</i> (2001)
5	Italia	2001	Anchoveta	62700.0	
6	España	2006	Sardina	24330.0	Bocio <i>et al.</i> (2007)
7	España	2006	Atún	14640.0	

8	España	2006	Caballa	14670.0	
9	España	2006	Salmon	12160.0	
10	EE.UU	2006	Depredadores (agua dulce)	2160.0	U.S. EPA (2009)
11	EE.UU	2006	Demersales (agua dulce)	13900.0	
12	España	2013	Congrio	57494.0	Parera <i>et al.</i> (2013)
13	España	2013	Sardina	21927.0	
14	Canadá	2006	Salmon	13500.0	Rawn <i>et al.</i> (2005)
15	Canadá	2006	Tilapia	14000.0	
16	Canadá	2006	Trucha	29100.0	
17	UE	2012	Varias	14820.0	EFSA (2010)
18	UE	2010	Varias	23300.0	EFSA (2012)

En el Perú, respecto a los niveles de PCBs en productos hidrobiológicos y en sedimentos de acuerdo a los trabajos del IMARPE, se identificó concentraciones de 16.68 ng/g de Aroclor 1254 en Choro frente a las costas de pisco y de 0.12 ng/g del mismo Aroclor en Chanque de las costas de Ilo (Martínez & Jacinto, 1997). Asimismo, en años posteriores se reportó valores de 28.96 y 1.48 ng/g de Aroclor 1254 y 1260, respectivamente, en lisa (*Mugil cephalus*) y valores de 16.33 y 11.81 ng/g de Aroclor 1254 y 1260, respectivamente, en pez zorro (*Menticirrhus elongatus*) de las costas de cañete (Cabello & Sánchez, 2002).

2.3. Legislación alimentaria aplicada a las dioxinas y los PCBs

Considerando que el objetivo de la actividad de investigación en la cual se enmarca la presente tesis, se contempla evaluar la condición sanitaria de los productos pesqueros y acuícolas a través de estudios sobre contaminantes según exigencias reglamentarias de la Unión Económica Euroasiática (UEE) y la Unión Europea (UE) (SANIPES, 2015). En esta sección se realizará un análisis de las normas sanitarias que regulan las dioxinas y PCBs en los alimentos de las dos entidades geopolíticas mencionadas y de la regulación nacional. La selección de estas entidades se realizó en base al interés comercial entre nuestro país y la UEE y UE.

2.3.1. Unión Económica Euroasiática (UEE)

La Unión Económica Euroasiática (UEE) es una organización internacional de integración económica regional, creada en el año 2015 y conformada por cinco países miembros: República de Armenia, República de Bielorrusia, República de Kazakstán, República de

Kirguistán y la Federación Rusia (Tratado de la Unión Económica Euroasiática, 2014). Cabe mencionar que el Perú mantiene vínculos comerciales con la UEE, en donde se destacan los productos hidrobiológicos nacionales exportados a esta entidad (MINCETUR, 2015).

Respecto al marco regulatorio para alimentos de la UEE, este principalmente se encuentra conformado por las siguientes tres normas: (i) Decisión de la Unión Aduanera N° 880 que aprueba la regulación técnica para la Inocuidad Alimentaria del 9 de diciembre de 2011, adoptada por la UEE; (ii) Decisión de la Unión Aduanera N° 299 que aprueba los requisitos unificados sanitario-epidemiológicos e higiénicos para bienes los cuales se encuentren bajo supervisión sanitaria-epidemiológica, del 28 de mayo de 2010, adoptada por la UEE; (iii) Decisión de la Unión Aduanera N° 317 que aprueba las medidas unificadas de control veterinario y sanitario para los bienes sometidos a control veterinario, del 18 de junio de 2010, adoptada por la UEE.

Hasta el segundo semestre del año 2017, el marco regulatorio mencionado establecía los requisitos sanitarios para los productos hidrobiológicos en general. Sin embargo, en setiembre del 2017 entro en vigor la *Regulación Técnica para la Inocuidad del Pescado y Productos Hidrobiológicos*, la cual establece estándares y requisito para la producción y comercialización de estos productos. En los anexos N° 4, 5 y 6 de la norma se establecen requisitos de inocuidad de estos productos respecto a límites máximos permisibles (LMP) para contaminantes, dentro los cuales se incluyen a las dioxinas y a los PCBs.

Tabla 14. Niveles permisibles de dioxinas y PCBs en productos hidrobiológicos de la UEE

Indicador	LMP (mg/kg)	Categoría de producto
Dioxinas	0.000004	Todo tipo productos hidrobiológicos y de mamíferos acuáticos, incluyendo alimentos secos.
	0.000002 (en grasa)	Aceite de Pescado (en equivalente graso)
	No permitido	Pescado enlatado y pescado enlatado con vegetales
	No permitido	Productos hidrobiológicos destinados a niño de etapa pre-escolar
PCBs	2.0	Todo tipo productos hidrobiológicos (exceptuando hígado de pescado y aceite de pescado) y carne de mamíferos acuáticos, incluyendo alimentos secos.
	5.0	Hígado de pescado y sus productos
	3.0	Aceite de Pescado
	0.5	Pescado enlatado
	0.2	Pescado enlatado con vegetales
	0.5	Productos hidrobiológicos destinados a niño de etapa pre-escolar

Fuente: Technical Regulation on Safety of Fish and Fish Products (2016)

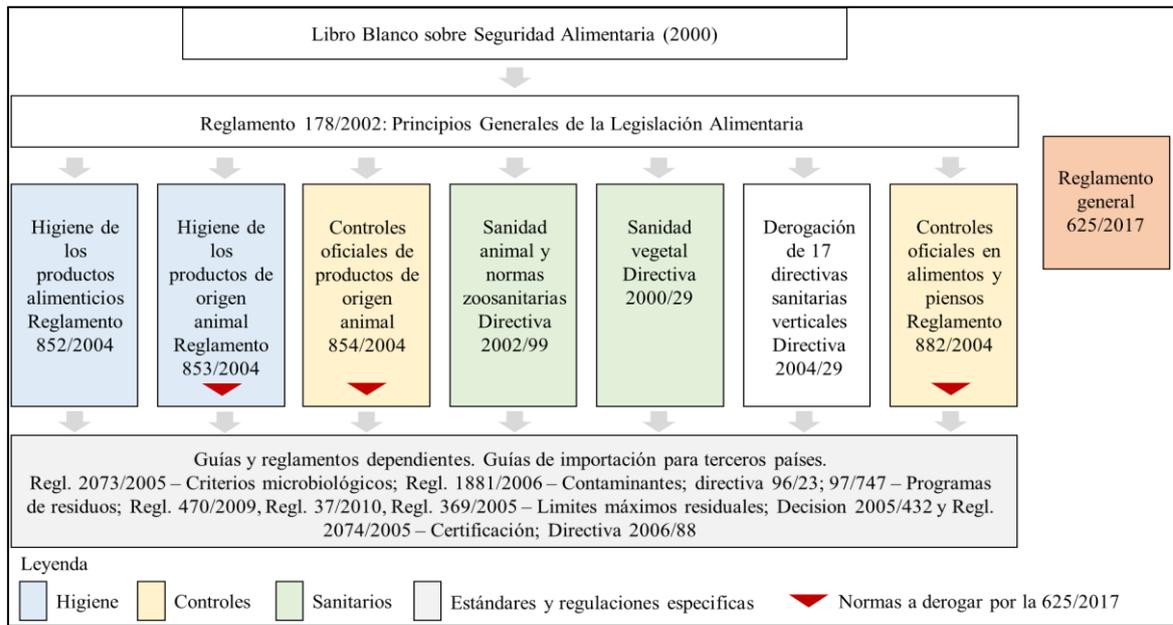
En la tabla 14 se muestra los LMP de dioxinas y PCBs para productos hidrobiológicos por categorías de productos. Al respecto se menciona que para el caso de las dioxinas esta norma establece que el término “Dioxinas” representa la sumatoria de PCDDs y PCDFs expresados en cantidad equivalente tóxica, calculado en base a los factores propuestos por la OMS para el 2005. Además, establece que es requisito el control de dioxinas para aquellos productos que presente una presunción válida de presentar contaminación. Cabe mencionar que existe requisitos de “no permitido” para algunas categorías de productos, tales como pescado enlatado y en aquellos que son destinados a niño de etapa pre-escolar, aun cuando se establece LMPs generales. Para el caso de PCBs, se menciona que la norma no establece diferencia alguna entre los PCBs similares a las dioxinas y los no similares a las dioxinas, estableciendo LMP generales para la sumatoria de los PCBs.

2.3.2. Unión Europea (UE)

La Unión Europea es una asociación económica y política compuesta por 28 países europeos que abarcan juntos gran parte del continente europeo. Este mercado representa un importante interés comercial para nuestro país: de acuerdo con los reportes del ADEX, el Perú mantiene una activa relación comercial con la UE, en donde la exportación de productos hidrobiológicos peruanos alcanzado aproximadamente 509 millones de dólares para el año 2016 (ADEX, 2018), de entre los cuales se destacan los productos congelados.

Respecto al marco regulatorio de la Unión Europea para los alimentos, esta presenta una nutrida y compuesta estructura conformada por normas generales y específicas, en donde se incluye la regulación para la inocuidad de los alimentos de esta región. En la figura 21 se muestra lo propuesto por Woller (2017) sobre las principales normas que conforman este marco regulatorio y la estructura que mantienen en la actualidad.

Figura 21. Estructura general de la legislación europea para alimentos



Fuente: Woller (2017)

Dentro de las normas y estructura mostrada en la figura anterior, se albergan normas específicas para la regulación de las dioxinas y PCBs en los alimentos: La tabla 15, muestra una relación de las principales normas sanitarias relacionadas con la regulación de estos contaminantes en los piensos e insumos destinados para la alimentación animal, requisitos para los métodos analíticos requeridos para la medición de estos contaminantes, los niveles máximos en los alimentos, estrategias para el control y el establecimiento de métodos de muestreo y análisis de las dioxinas y PCBs en alimentos.

Tabla 15. Principales normas de la UE relacionadas con las dioxinas y PCBs en alimentos

No.	Código	Año	Nombre
1	Directiva 2002/32/CE	2002	Sobre sustancias indeseables en la alimentación animal
2	Decisión 2002/657/CE	2002	Por la que se aplica la Directiva 96/23/CE del Consejo en cuanto al funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados
3	Reglamento (CE) No. 1881/2006	2006	Por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios
4	Reglamento (UE) No. 1259/2011	2011	Por el que se modifica el Reglamento (CE) n o 1881/2006 en lo relativo a los contenidos máximos de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas en los productos alimenticios
5	Recomendación 2013/711/UE	2013	Relativa a la reducción de los niveles de dioxinas, furanos y PCB en los piensos y los productos alimenticios
6	Reglamento (UE) 2017/644	2017	Por el que se establecen métodos de muestreo y de análisis para el control de los niveles de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas en determinados productos alimenticios
7	Reglamento (UE) 2015/704	2015	que modifica el Reglamento (CE) no 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de PCB no similares a las dioxinas en la mielga (<i>Squalus acanthias</i>) capturada en estado salvaje

Respecto a los contenidos máximos de dioxinas y PCBs en alimentos, el Reglamento (CE) No. 1881/2006 y las modificaciones establecidas en Reglamento (UE) No. 1259/2011, establecen estos requisitos. De esta misma manera, la Directiva 2002/32/CE establece contenidos máximos para piensos y sus insumos, incluyendo a la harina y aceite de pescado destinado para este fin. Además, la Recomendación 2013/711/UE propone umbrales máximos de intervención de dioxinas y PCBs en productos de la piscicultura. La tabla 16 muestra una recopilación de las concentraciones máximas y umbrales de intervención de dioxinas y PCBs en productos hidrobiológicos establecidos en diferentes normas de la UE.

Tabla 16. Niveles máximos y de intervención de dioxinas y PCBs en productos hidrobiológicos de la UE

Productos alimenticios e insumo para la elaboración de piensos	Suma de dioxinas (EQT PCDD/F-OMS)	Suma de dioxinas y PCB similares a las dioxinas (EQT PCDD/F-PCB-OMS)	Suma de PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 y PCB180
Reglamento No. 1259/2011 – Contenido máximo en alimentos			
- Carne de pescado y productos de la pesca y derivados, excepto especificaciones	3.5 pg/g ww	6.5 pg/g ww	75 ng/g ww
- Carne de pescado de agua dulce capturado en estado salvaje, excepto las especies de peces diádromos capturadas en agua dulce, y productos derivados	3.5 pg/g ww	6.5 pg/g ww	125 ng/g ww
- Carne de anguila capturada en estado salvaje (<i>Anguilla anguilla</i>) y productos derivados	3.5 pg/g ww	10.0 pg/g ww	300 ng/g ww
- Hígado de pescado y sus productos derivados	-	20.0 pg/g ww	200 ng/g ww
Aceites marinos	1.75 pg/g grasa	6.5 pg/g grasa	200 ng/g grasa
Recomendación 2013/711/UE – umbrales de intervención en alimentos			
Carne de mielga (<i>Squalus acanthias</i>) capturada en estado salvaje y productos derivados	3.5 pg/g ww	6.5 pg/g ww	200 ng/g ww
Recomendación 2013/711/UE – umbrales de intervención en alimentos			
- Carne de pescado de piscifactoría y productos de piscifactoría	1.50 pg/g ww	2.50 pg/g ww	-
Directiva 2002/32/CE – Contenidos máximos de sustancias indeseables en piensos			
- Aceite de pescado	5.0 ng/kg	20 ng/kg	175 µg/kg
- Pescados, otros animales acuáticos y sus productos derivados, excepto el aceite de pescado, las proteínas de pescado hidrolizadas que contengan más de un 20 % de grasa y la harina de crustáceos	1.25 ng/kg	4 ng/kg	30 µg/kg
- Proteínas de pescado hidrolizadas que contengan más de un 20 % de grasa; harina de crustáceos.	1.75 ng/kg	9 ng/kg	50 µg/kg

Cabe mencionar que en la normativa europea, se reconoce que Las dioxinas pertenecen a un grupo de 75 congéneres de policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD) y 135 congéneres de policlorodibenzofuranos (PCDF), de los cuales 17 entrañan riesgos toxicológicos ((UE) 1259/2011, 2011). Además, reconoce y utiliza los factores equivalentes de toxicidad propuestos por la OMS para el 2005 y diferencia tres agrupaciones dentro de las dioxinas y PCBs: Dioxinas (PCDD y PCDF), Dioxinas + PCBs similares a las dioxinas y PCBs no similares a las dioxinas (6 indicadores o marcadores).

2.3.3. Perú

Respecto a la regulación peruana sobre a los niveles máximos de dioxinas y PCBs en productos hidrobiológicos, la Resolución de Dirección Ejecutiva N°057-2016-SANIPES-DE del 23 de junio del 2016, *Indicadores sanitarios y de inocuidad para los productos pesqueros y acuícolas para mercado nacional y de exportación*, establece en el acápite 1.3.2.3 los requisitos relativos a los niveles máximos permitidos de estos contaminantes en productos pesqueros y acuícola de consumo humano directo (Véase la tabla 17). Cabe mencionar que los niveles máximos establecidos para el Perú son una adopción de la regulación de la UE.

Tabla 17. Niveles máximos de dioxinas y PCBs en productos pesqueros y acuícolas de consumo humano directo del Perú

No.	Producto alimenticio	Contenido máximos		
		Dioxinas (EQT PCDD/F-OMS)	PCB similares a dioxinas (EQT PCDD/F-PCB-OMS)	PCB (congéneres) PCB28, PCB52, PCB101, PCB 138, PCB 153 y PCB180 (CIEM-6)
1	Carne de pescado y productos de la pesca y productos derivados, excepto especificaciones	3.5 pg/g ww	6.5 pg/g ww	75 ng/g ww
2	Carne de pescado de agua dulce capturado en estado salvaje, excepto las especies de peces diádromos capturadas en agua dulce, y productos derivados	3.5 pg/g ww	6.5 pg/g ww	125 ng/g ww
3	Carne de mielga (<i>Squalus acanthias</i>) capturada en estado salvaje y productos derivados	3.5 pg/g ww	6.5 pg/g ww	200 ng/g ww
4	Carne de anguila capturada en estado salvaje (<i>Anguilla anguilla</i>) y productos derivados	3.5 pg/g ww	10.0 pg/g ww	300 ng/g ww
5	Hígado de pescado y sus productos derivados	-	20.0 pg/g ww	200 ng/g ww
6	Aceites marinos	1.75 pg/g grasa	6.5 pg/g grasa	200 ng/g grasa

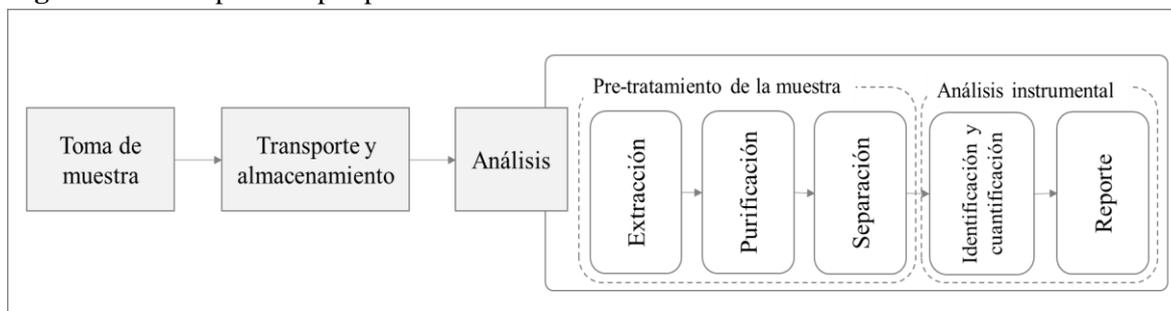
Fuente: R.D.E. N°057-2016-SANIPES-DE (2016)

2.4. Métodos de Análisis dioxinas y los PCBs en alimentos

Tomando en cuenta que en los diferentes tipos de matrices ambientales (tipos de muestras), los COPs (incluyendo a las dioxinas y PCBs) se encuentran en concentraciones de ultra trazas (concentraciones de picogramos o femtogramos por gramos de muestra), los métodos de análisis requeridos para su identificación y medición deben mantener un alto nivel de fiabilidad, así como un cuidadoso planeamiento y ejecución (Gou & Kannan, 2015)

De acuerdo a Gou y Kannan (2015), de manera general, los métodos analíticos para la determinación de estos compuestos se componen de tres etapas principales, tal como se muestra en la figura 22. Para efectos de este subcapítulo, se muestra detalles de las actividades de la etapa de análisis.

Figura 22. Principales etapas para el análisis de COPs en matrices ambientales



Modificado de Gou & Kannan (2015)

2.4.1. Métodos basados en la cromatografía de gases y espectrometría de masas de alta resolución (GC/HRMS)

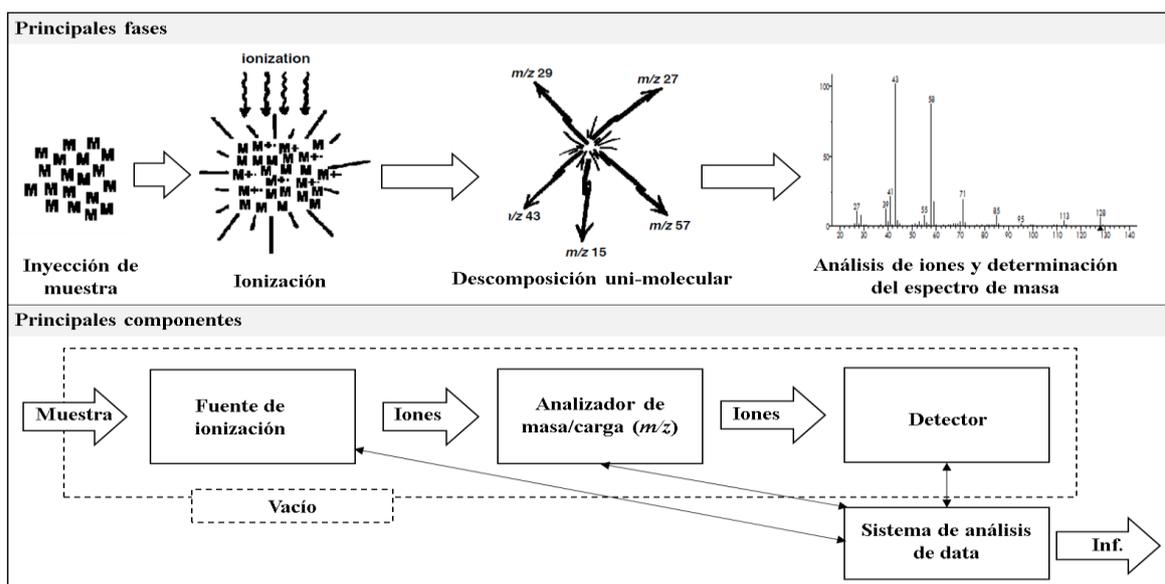
De entre los distintos métodos que existen para la detección y cuantificación de dioxinas y PCBs (Véase tabla 19), los métodos que utilizan la técnica de espectrometría de masa son los más recomendados puesto que demuestran un mejor performance en el análisis de estos analitos (UNEP, 2014), llegando a ser métodos oficiales dictados por algunas legislaciones (UE 2017/644, 2017). Los métodos de análisis utilizados en la presente tesis utiliza esta técnica, por lo que se profundizara en los fundamentos básicos de esta técnica.

La espectrometría de masa es una técnica micro analítica que utiliza las características físicas y químicas de las moléculas para determinar la composición elemental de las sustancias y ciertos aspectos de la estructura molecular de los analitos. La espectrometría de masas aprovecha la capacidad de ionización de los analitos, para convertirlos en iones en fase gaseosa a bajas presiones para separarlos y detectarlos según su relación masa/carga (m/z): Los iones son partículas cargadas y, como tales, su posición en el espacio puede ser manipulada con el uso de campos eléctricos y magnéticos. Cuando solo los iones se encuentran de manera individual, se pueden agrupar según sus propiedades únicas (masa y carga) y ser movido libremente (Gross, 2017).

Esta técnica determina la concentración de un analito en la muestra a través de la medición de la abundancia de cúmulos de iones que presentan un ratio de masa-carga específico (m/z) de cada analito, finalmente expresado en picos de intensidad de un espectro de masa (Watson

& Sparkman, 2007). Para realizar estas mediciones la espectrometría de masa utiliza como herramienta al espectrómetro de masa, un equipo de laboratorio conformado por cinco componentes principales (Véase figura 21): (i) la fuente de ionización, en donde se aplica alguna técnica para ionizar las moléculas de la muestra en fase gaseosa, transfiriéndoles energía a presiones muy bajas (por debajo de los 10 Pa); (ii) Analizador de m/s, en donde los iones son separados por sus ratios de m/s específicos, a través de la aplicación de diferentes técnicas (en presiones de 10^{-4} Pa); (iii) Detector de iones, en donde se cuantifica la abundancia de los distintos cúmulos de iones; (iv) el sistema de vacío, elemento indispensable para lograr las condiciones necesarias en todo el sistema para el desarrollo de la técnica y (v) el sistema de análisis de data, quien utilizando la data transmitida por detector y elabora los espectrogramas de masa, finalmente comparando los resultados con bibliotecas de datos para determinar el tipo de analito y su concentración (Watson & Sparkman, 2007).

Figura 23. Fases y componentes principales de un sistema de espectrometría de masa



Elaborado a partir de Watson & Sparkman (2007)

Tal como se ha comentado, los componentes de un espectrómetro de masa, pueden aplicar distintas técnicas para llevar a cabo su cometido. En la tabla 18 se muestra una recopilación de las principales técnicas utilizadas en cada uno de los componentes principales de este equipo, identificadas por Watson y Sparkman (2007). Cabe recalcar que la selección de cualquiera de estas técnicas por si solas y en combinación, se en función de los objetivos de la prueba (Gross, 2009) y las características de los analitos a medir (Gross, 2017).

Tabla 18. Principales técnicas de espectrometría de masa por tipo de componentes

Fuente de ionización	Analizadores (m/z)	Detectores de iones
<ul style="list-style-type: none"> ▪ <u>Electron ionization (EI)</u> ▪ Chemical ionization (CI) ▪ Fast atom bombardment (FAB) ▪ Electrospray ionization (ESI) ▪ Matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) ▪ Atmospheric pressure chemical ionization (APCI) ▪ Atmospheric pressure ionization (API) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Time-of-Flight (TOF) ▪ Quadrupole Ion Traps (QIT) ▪ Orbitrap ▪ Transmission Quadrupoles (QMF) ▪ <u>Magnetic-Sector</u> ▪ Ion Mobility Spectrometry ▪ Fourier transform oscillating image currents to record the mass spectrum (FTICR) ▪ Ion cyclotron resonance mass spectrometers 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Faraday Cup ▪ <u>Electron Multiplier</u> ▪ Negative-Ion Detectio ▪ Post-Acceleration Detection ▪ Detection of High-Mass Ions ▪ Channel Electron Multiplier Array (CEMA) ▪ Electro-Optical Ion Detection ▪ Cryogenic Detectors

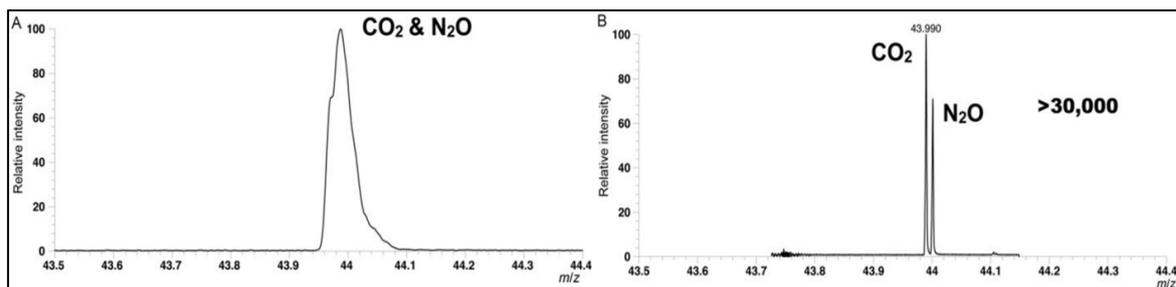
Elaborado a partir de Watson & Sparkman (2007)

Cabe mencionar que, bajo la aplicación de ciertas técnicas la espectrometría de masa logre altos niveles de poderes resolutivos (R). Cuando estos niveles de R superan los 10,000, la técnica se denomina espectrometría de alta resolución (EMAR o HRMS por sus siglas en ingles). El poder resolutivo (R) se define como la relación entre un valor m/z específico (M) y la diferencia entre valores m/z de un ion que puede ser separado de otro valor m/z próximo (Δm , resolución).

$$R = \frac{M}{\Delta m} \dots\dots\dots(1)$$

Las técnicas de MS que se aplicarán en la presente tesis poseen poderes resolutivos (R) por encima de los 10,000, lo que se encuentran en la categoría de HRMS o EMAR. Esto tiene especial importancia para la presente tesis en donde los analitos son congéneres de dioxinas y PCBs con m/z muy similares. La figura 24 muestra un ejemplo de dos espectrogramas en donde se muestran los picos correspondientes al CO₂ y N₂O a diferentes resoluciones, siendo el diagrama “B” el resultado de una HRMS desarrollado por Shimma, Miki, Cody, & Toyoda (2013) tras la aplicación de técnicas novedosas.

Figura 24. Ejemplo de lectura de un espectrograma de masa con dos poderes resolutivos



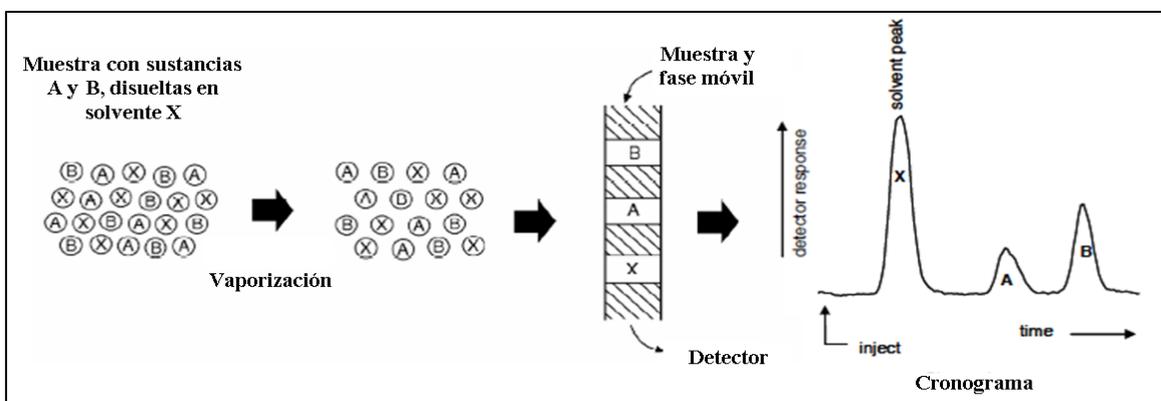
Fuente: Shimma, Miki, Cody, & Toyoda (2013)

Considerando las concentraciones de trazas en que las dioxinas y PCBs se encuentran en matrices biológicas, las fases de purificación son claves para la eliminación de impurezas que generan distorsiones durante la aplicación de la espectrometría de masa, por lo que se han desarrollado sistemas “en línea” o continuas de ultra-purificación de muestras previas al análisis. Uno de estos sistemas es la Cromatografía de Gases/Espectrometría de masa (CG/EM o GC/MS por sus siglas en inglés) (Wong, Zhang, Hayward, & Kai-Meng, 2011).

Watson y Sparkman (2007) definen a la GC/MS como la combinación de dos técnicas micro-analíticas: la cromatografía de gases (GC), una técnica de separación, y la espectrometría de masa (MS), una técnica de identificación; ambos unidos por un sistema de interface. Estas técnicas se aplican en conjunto con los objetivos de: (i) incrementar la efectividad en separar los componentes de una mezcla compleja (i.e. muestras biológicas) para que los espectros de masa de los compuestos individuales puedan obtenerse con fines cualitativos; y (ii) proporcionar información cuantitativa complementaria sobre estos mismos compuestos.

La cromatografía de gases es una técnica que analiza muestras disueltas en un solvente particular, que son vaporizadas (por lo que esta técnica se restringe a analitos volátiles) para posteriormente ser inyectadas a un cromatógrafo de gases. Este conjunto de sustancias vaporizadas es transportado un gas inerte (fase móvil) a una columna capilar específica (fase estacionaria) que tiene composición y dimensiones específicas para el tipo de muestra analizada; donde las distintas sustancias de la muestra son particionadas por el tiempo de retención de cada sustancia durante toda la corrida (Véase figura 25). Este tiempo de retención se encuentra en función de la afinidad entre las moléculas de una sustancia y las moléculas de las paredes de la columna (Watson & Sparkman, 2007).

Figura 25. Modelo conceptual de las características operacionales de un cromatógrafo de gases



Fuente: (Watson & Sparkman, 2007)

Normalmente en un cromatógrafo de gases, el final del sistema termina un detector que emite señales eléctricas que son interpretadas por una computadora para determinar la concentración del analito y otros parámetros, sin embargo, en un sistema GC/MS al final del sistema GC se encuentra una interface que transporta los vapores obtenidos del GC a la fuente de ionización del sistema MS (sistema en línea) (Wong, Zhang, Hayward, & Kai-Meng, 2011; Watson & Sparkman, 2007).

La técnica utilizada en la presente tesis utiliza un sistema GC/MS con un sistema MS de alta resolución, por lo que se denomina una técnica de Cromatografía de gases/Espectrometría de masa de alta resolución (CG/EMAR o por sus siglas en inglés GC/HRMS).

2.4.2. Métodos analíticos para la determinación de dioxinas y PCBs en alimentos

Tal como se ha mencionado anteriormente, existen muchos métodos y técnicas de análisis empleadas para la detección de dioxinas y PCBs en los diversos tipos de matrices que podríamos analizar. Reiner (2016) muestra una recopilación de los principales métodos que se emplean para este fin (Véase tabla 19).

Tabla 19. Principales métodos analíticos para compuesto similares a las dioxinas

Método	Descripción del método	Fuente/año
US EPA 23	Determination of 2,3,7,8-substituted dioxins and furans with congener group totals in incinerator stack gasses by isotope dilution (ID) – GC-HRMS	US EPA 1995
US EPA 1613b	Determination of 2,3,7,8-substituted dioxins and furans with congener group totals in water and wastewater by GC-ID HRMS	US EPA 1994
US EPA 8290 (SW-846)	Seventeen 2,3,7,8-substituted dioxins and furans with congener group totals in materials and waste. Uses isotope dilution – GC-HRMS	US EPA 1994a
US EPA TO-9A	Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air	US EPA 1999
US EPA 1668a	Determination of all 209 PCB congeners. 12 WHO dioxinlike PCBs by GC-HRMS, the remaining 197 by GC-MS	US EPA 1999
ISO 17858	Determination of 12 WHO dioxin-like PCBs in environmental matrices by GC-ID HRMS	ISO 2006
ISO 18073	Determination of seventeen 2,3,7,8-substituted dioxins and furans with congener group totals in water and wastewater by GC-ID HRMS	ISO 2004
ISO 16780	Determination of polychlorinated naphthalenes (PCN) – method using gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS)	ISO 2015
MOE E3418	Determination of 2,3,7,8-substituted dioxins and furans including congener group totals and 12 WHO dioxin-like PCBs by GC-ID HRMS	MOE 2012
MOE E3431	Determination of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in environmental matrices by GC-HRMS	MOE 2012
EU EN 1948	Seventeen 2,3,7,8-substituted dioxins and furans and congener group totals in stationary sources by isotope dilution – GC-HRMS	European Standard 1997
ENV CAN 1/RM/19	Seventeen 2,3,7,8-substituted dioxins and furans and congener group totals in pulp and paper effluents by isotope dilution – GC-HRMS	Environment Canada 1992
JIS K0311	Seventeen 2,3,7,8-substituted dioxins and furans including congener group totals in incinerator stack gasses by isotope dilution – GC-HRMS	JIS 1999a
JIS K0312	Seventeen 2,3,7,8-substituted dioxins and furans including congener group totals in wastewater by isotope dilution – GC-HRMS	JIS 1999b

Fuente: Reiner (2016)

Sin embargo, solo algunos de estos métodos y las técnicas analíticas que utilizan, reúnen ciertos estándares de calidad y otras características que han generado que sean mundialmente aceptados (Reiner, 2016; UNEP, 2014). Considerando que el método utilizado tiene que lograr establecer una distinción entre los PCDD/PCDF y PCB-dl y una multitud de otros compuestos muy similares, extraídos simultáneamente de la muestra, capaces de interferir, y que están presentes en concentraciones superiores a las de los analitos; y considerando el alto nivel de toxicidad de estos contaminantes a muy bajas concentraciones, es necesario garantizar la fiabilidad del método y la conformidad de los resultados. Por esta razón, la Unión Europea, mediante las normas 2002/657/CE y 2017/644 se establece requisitos para la selección y desarrollo de métodos analíticos para la determinación de dioxinas y PCBs en alimentos. La tabla 20 muestra un extracto de los principales requisitos establecidos. Nótese que esta regulación incluye como métodos requisitos u oficiales los métodos EPA 1613 y EPA 1668, así como, la inclusión de la CG/EMAR, entre las técnicas oficiales para pruebas confirmatorias. La presente tesis tomará en cuenta estos requisitos para la determinación y desarrollo de los métodos de

Tabla 20. Principales requisitos establecidos por la regulación de la UE para métodos confirmatorios

Requisito	PCDD/PCDF/PCB-dl	PCB non-dl
Método	De acuerdo a normas reconocidas internacionalmente y/o el método EPA 1613 modificado	De acuerdo a normas reconocidas internacionalmente y/o el método 1668 modificado.
Técnica	CG/EMAR, CG-EM/EM	Captura electrónica (CG/ECD), CG/EM, CG/EM-EM, CG/EMAR o métodos equivalentes
Calidad	Acreditado con ISO/IEC 17025, aptitud demostrada por pruebas inter-laboratorios,	Acreditado con ISO/IEC 17025, aptitud demostrada por pruebas inter-laboratorios,
Límites de cuantificación	PCDD o PCDF superior de los femtogramos (10^{-15} g) PCB-dl superior de los picogramo (10^{-12} g)	La suma de los límites de cuantificación (2) de los PCB no similares a las dioxinas no deberá superar un tercio del contenido máximo
Especificidad	Alta (por cada congénere)	
Exactitud	Veracidad: alta ($\pm 20\%$) Precisión (RSD_R): alta ($< 15\%$)	Veracidad: alta ($\pm 20\%$) Precisión (RSD_R): alta ($< 15\%$)
Poder resolutivo (R)	CG/EMAR: $> 10,000$ valle del 10%	—
Control de la recuperación	—	Entre el 60 % y el 120 %

Elaborado a partir de Reglamento UE 2017/644 (2017)

2.4.3. Método de referencia para determinación de PCDDs y PCDFs

El método de análisis de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos, *EPA Method 1613 Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution by HRGC/HRMS*, es un método reconocido a nivel internacional y requerido como método oficial por la legislación europea (UE 2017/644, 2017). Para efectos de esta tesis se considerará este método como método de referencia.

El *EPA Method 1613* es un método micro analítico e instrumental desarrollado para la determinación de dibenzo-p-dioxinas (CDD), dibenzofuranos (CDF) y sus congéneres (diecisiete congéneres de CDD/CDF) en matrices ambientales, tales como agua, suelo, sedimentos, lodos, tejidos y otras mediante la combinación de cromatografía de gases /espectrometría de masas de alta resolución (GC/HRMS) (U.S. EPA, 1994).

Resumen del método

Este método cumple con las fases generales descritas por Gou y Kannan (2015), incluyendo la extracción, purificación y aplicación de técnicas de separación. Se muestra un resumen del método mencionado, incluyendo únicamente las especificaciones para el análisis de tejido animal.

Inicialmente, se determina la cantidad de muestra requerida y los tejidos incluidos para el desarrollo del análisis. Normalmente par aun alimento se analiza todas las partes comestibles del mismo. Las muestras se congelarán con fines prácticos antes de ser homogenizadas en un molinillo de carne. Para garantizar la homogenización se realiza al menos tres veces la molienda. A continuación, se extrae 20 g de muestra (peso húmedo), la cual constituye la porción analítica mínima requería. Se separan 10 g de la porción analítica en un vaso de precipitado (no se deben usar materiales plásticos convencionales). Los otros 10 g serán almacenados (<-10 °C).

Paralelamente se prepara la solución de control de calidad (Blanco), la cual consiste de 1-2 g de una matriz de referencia líquida-oleosa, la cual normalmente es aceite de maíz o un aceite vegetal. De igual manera se elabora las alícuotas de precisión y de recuperación por duplicado. Se agregan 1.0 ml de los estándares definidos como “Labeled Toxics/LOC/window-defining standard”, en la muestra, el blanco y las alícuotas, en cada una. Asimismo, se agregan 1.0 ml del estándar “PAR standard” en las alícuotas de precisión y de recuperación.

Considerando que la presente investigación requiere analizar muestras constituidas por músculo de pescado en conserva, específicamente se limitará a la descripción del método para análisis de tejidos animales, el cual inicia con la realización de una digestión acida (ácido clorhídrico 6N). Se agregan la muestra y el blanco a una mezcla de 200 ml de ácido clorhídrico y 200 ml de una solución de cloruro de metileno: hexano (1: 1). La extracción dura entre 12-24 horas, en constante movimiento.

Después de la extracción, se procede con la operación de decantamiento, en donde se transfiere el contenido resultante de la digestión resultantes en cada caso a un embudo de decantación de 250 ml donde se ha colocado un filtro de fibra de vidrio y 10 g de sulfato de sodio anhidro granulado. La mezcla resultante se le añade 25 ml de hexano. Se transfiere el contenido al aparato de macro-concentración.

La macro-concentración de la muestra, blanco y alícuotas, se realiza utilizando tolueno o hexano y aplicando la técnica de roto-evaporación en baño maría (45 °C) u otras técnicas contempladas por el método (manta de calentamiento o aparato K-D) o técnicas modificatorias validadas. Esta operación se realiza hasta que se obtenga 2 ml de solución. A continuación, se procede con la operación de back-extraction base-acida, en donde se el resultado de la macro-concentración, se agrega 20 ml de hexano y 50 ml de una solución de hidróxido de potasio en un embudo de separación. Se debe agitar constantemente, ventilando el sistema. Se repite la operación hasta conseguir una solución acuosa sin color, en un máximo de 4 ciclos. De igual manera se realiza la misma operación con una solución 50 ml de cloruro de sodio por un máximo de 4 ciclos. Nuevamente se repite la operación agregando 50 ml de ácido sulfhídrico. Finalmente, se repite nuevamente la operación con la solución de cloruro de sodio. Se obtiene una solución de 1-2 ml.

Se deberá determinar la concentración de grasas cuando los resultados lo requieran, de acuerdo a lo descrito en el método. Se procede con la operación de micro-concentración aplicando procedimiento de evaporación por inyección de nitrógeno (GPC) u otras técnicas (HPLC, columnas de limpieza). Se transfiere los 1-2 ml de solución obtenidos al GPC agregando cloruro de metileno hasta obtener 5 ml. Se continua con la micro-concentración hasta obtener 100 µl. Se repite el procedimiento una vez más. Se transfiere los 100 µl a un vial cónico de 0.3 ml y se agrega 20 µl de nonano. Se ejecuta una evaporación hasta contar con 20 µl conformados por los analitos y el nonano.

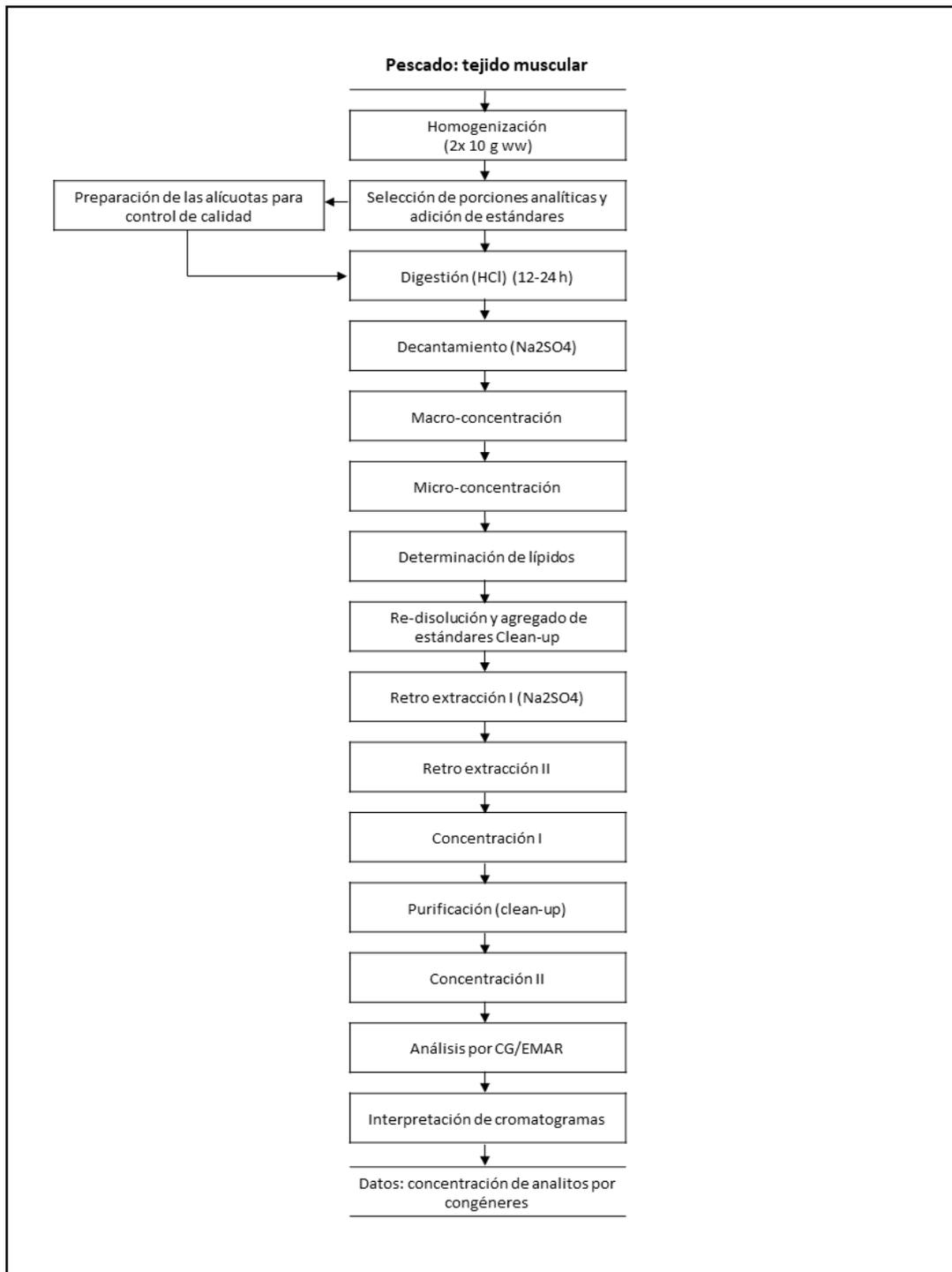
Se agregan 1.0 ml del estándar de purificación a la mezcla obtenida. A continuación, se procede con la ejecución de una segunda *back-extraction* acida-base: en una botella se agregan 10 ml de ácido sulfhídrico junto con la mezcla y se agita por 45 s. Se trasvasa el contenido a un embudo de separación y se ejecuta las mismas operaciones desarrolladas en la primera *back-extraction* utilizando 50 ml de hidróxido de potasio y dos circuitos con agua. El contenido final se sometido a un filtrado en un embudo que contenga un filtro de fibra de vidrio y 10 g de sulfato de sodio anhidro granulado. Seguidamente, se realiza una concentración utilizando el procedimiento descrito para la macro-concentración hasta obtener aproximadamente 20 μ l de solución.

Estos 20 μ l son purificados aplicando una de las técnicas descritas en el método, donde se incluye la utilización de técnicas cromatografías, utilización de columnas de sílice, florisil y carbono y HLPC. El resultado de esta purificación se somete a la operación de *concentración II*, la cual incluye la ejecución de la macro y micro concentración, hasta obtener 20 μ L de solución. Previo a la realización del análisis, se agrega 2 μ l de una solución de estándares de inyección. Finalmente se inyecta 1.0 – 2.0 μ l de la solución final al sistema GC/MS.

Se procede de acuerdo a las especificaciones del proveedor de equipo. En el sistema GC/MS, los analitos son separados por la cromatografía de gases (GC) y son detectados por un espectrómetro de masa de alta resolución ($\geq 10,000R$). Se monitorea las intensidades detectadas de m/z 's de cada congénere de analito. Cada congénere de PCB se identifica individualmente comparando el tiempo de retención en la GC y la abundancia de iones de con m/z específico.

La descripción presentada es complementada con el diagrama de bloques del método mostrado en la figura 26.

Figura 26 Diagrama de bloques del método EPA 1613, para análisis de tejidos



Fuente: EPA (1994)

2.4.4. Método de referencia para determinación de PCBs

El método de análisis de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos, *EPA Method 1668c Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS*, es un método reconocido a nivel internacional y recomendado

por la legislación europea (UE 2017/644, 2017). Para efectos de esta tesis se considerará este método de referencia.

El EPA *Method 1668c* es un método analítico e instrumental desarrollado para la determinación de congéneres de bifenilos policlorados (PCBs) en matrices medio ambientales como agua, suelos, sedimentos, biosólidos, tejidos y en otras, que aplica la cromatografía de gases de alta resolución y la espectrometría de masa de alta resolución (HRGC/HRMS) para la determinación de los 209 congéneres de PCBa, incluidos los 12 designados por la OMS como similares a las dioxinas (U.S. EPA, 2010).

Resumen del método

Este método cumple con las fases generales descritas por Gou y Kannan (2015), incluyendo la extracción, purificación y aplicación de técnicas de separación. Se muestra un resumen del mencionado método, incluyendo únicamente las especificaciones para el análisis de tejido animal.

Inicialmente, se determina la cantidad de muestra requerida y los tejidos incluidos para el desarrollo del análisis. Normalmente para un alimento se analiza todas las partes comestibles del mismo. Las muestras se congelarán con fines prácticos antes de ser homogenizadas en un molinillo de carne. Para garantizar la homogenización se realiza al menos tres veces la molienda. A continuación, se extrae 20 g de muestra (peso húmedo), la cual constituye la porción analítica mínima requerida. Se separan 10 g de la porción analítica en un vaso de precipitado (no se deben usar materiales plásticos convencionales). Los otros 10 g serán almacenados.

Paralelamente se prepara la solución de control de calidad (Blanco), la cual consiste de 1-2 g de una matriz de referencia líquida-oleosa, la cual normalmente es aceite de maíz o un aceite vegetal. De igual manera se elabora las alícuotas de precisión y de recuperación por duplicado. Se agregan 1.0 ml de los estándares definidos como “Labeled Toxics/LOC/window-defining standard”, en la muestra, el blanco y las alícuotas, en cada una. Asimismo, se agregan 1.0 ml del estándar “Native Toxics/LOC standards” en las alícuotas de precisión y de recuperación.

Para proceder con la extracción de grasas, previamente, se agrega 30-40 g de sulfato de sodio anhidro en polvo a cada vaso de precipitado en donde se encuentra la muestra, el blanco y las alícuotas. Se mezcla, los vasos son cubiertos con papel aluminio y se dejan secar por

aproximadamente 30 minutos. La extracción de grasas se realiza en un aparato Soxhlet. Se realiza una pre-extracción con cloruro de metilo para limpiar impurezas del aparato y se enjuaga. La mezcla de muestra/sulfato de sodio anhidro se coloca en un capsula de extracción Soxhlet y se introduce al aparato. Se realiza la extracción utilizando cloruro de metilo por aproximadamente 18-24 horas. Se procede igual manera con la alícuota de extracción.

A continuación, se realiza la macro-concentración de la muestra, blanco y alícuotas, utilizando tolueno o hexano y aplicando la técnica de roto-evaporación en baño maría (45 °C) u otras técnicas contempladas por el método (manta de calentamiento o aparato K-D) o técnicas modificatorias validadas. Esta operación se realiza hasta que se obtenga 2 ml de solución.

Se procede con la operación de *back-extraction* acido-base, en donde se transfiere los 2 ml resultantes en cada caso a un embudo de decantación de 250 ml donde se agrega 20 ml de hexano y 50 ml de una solución de hidróxido de potasio. Se debe agitar constantemente, ventilando el sistema. Se repite la operación hasta conseguir una solución acuosa sin color, en un máximo de 4 ciclos. De igual manera se realiza la misma operación agregando 50 ml de cloruro de sodio por un máximo de 4 ciclos. Nuevamente se repite la operación agregando 50 ml de ácido sulfhídrico. Finalmente, se repite nuevamente la operación con la solución de cloruro de sodio. Se obtiene una solución de 1-2 ml.

Se procede con la operación de micro-concentración aplicando procedimiento de evaporación por inyección de nitrógeno (GPC) u otras técnicas (HPLC, columnas de limpieza). Se transfiere los 1-2 ml de solución al GPC agregando cloruro de metileno hasta obtener 5 ml. Se continua con la micro-concentración hasta obtener 100 µl. Se repite el procedimiento una vez más. Se transfiere los 100 µl a un vial cónico de 0.3 ml y se agrega 20 µl de nonano. Se ejecuta una evaporación hasta contar con 20 µl conformados por los analitos y el nonano.

Se deberá determinar la concentración de grasas cuando los resultados lo requieran, de acuerdo a lo descrito en el método. Se procede con la redisolución de cada uno de los extractos obtenidos con hexano hasta obtener 5 ml de solución. Se agrega 1.0 ml de una solución de estándares de limpieza. Posteriormente, se procede con la remoción de los residuos de lípidos utilizando columnas denominadas "*Anthropogenic isolation column*". Los extractos son re-disueltos en 200 ml hexano y son cargados en la columna. Repetir la operación hasta obtener un volumen constante. La solución resultante es concentrada en la

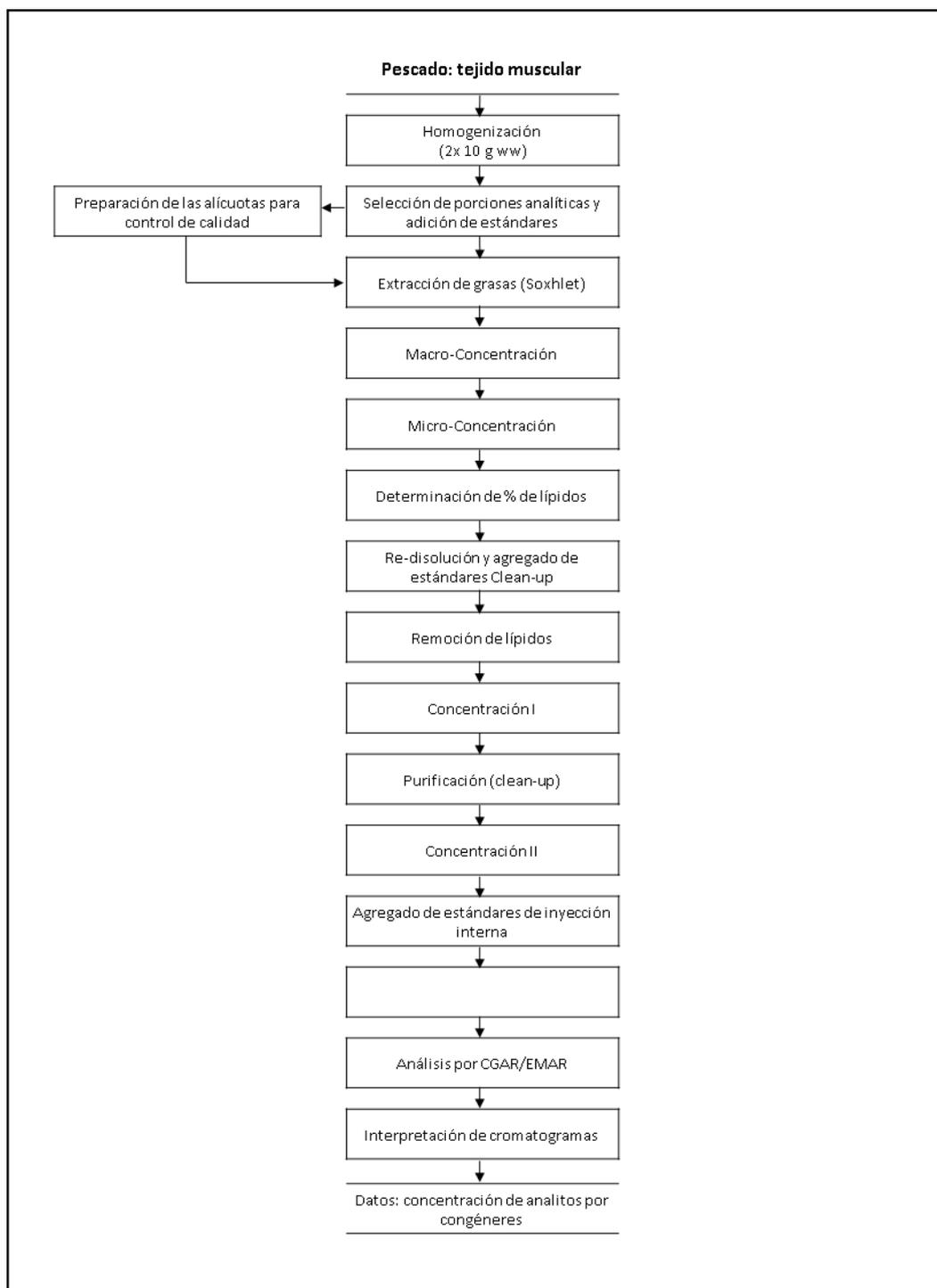
operación de *concentración I*, la cual incluye la ejecución de la macro y micro concentración, ejecutadas hasta obtener 20 µl de solución.

Estos 20 µl son purificados aplicando una de las técnicas descritas en el método, donde se incluye la utilización de técnicas cromatografías, utilización de columnas de sílice, florisil y carbono y HLPC. El resultado de esta purificación se somete a la operación de *concentración II*, la cual incluye la ejecución de la macro y micro concentración, hasta obtener 20 µL de solución. Previo a la realización del análisis, se agrega 2 µl de una solución de estándares de inyección. Finalmente se inyecta 1.0 – 2.0 µl de la solución final al sistema GC/MS.

Se procede de acuerdo a las especificaciones del proveedor de equipo. En el sistema GC/MS, los analitos son separados por la cromatografía de gases (GC) y son detectados por un espectrómetro de masa de alta resolución ($\geq 10,000R$). Se monitorea las intensidades detectadas de m/z 's de cada congénere de analito. Cada congénere de PCB se identifica individualmente comparando el tiempo de retención en la GC y la abundancia de iones de con m/z específico.

La descripción presentada es complementada con el diagrama de bloques del método mostrado en la figura 27.

Figura 27. Diagrama de bloques del método EPA 1669, para análisis de tejidos



Fuente: EPA (2010)

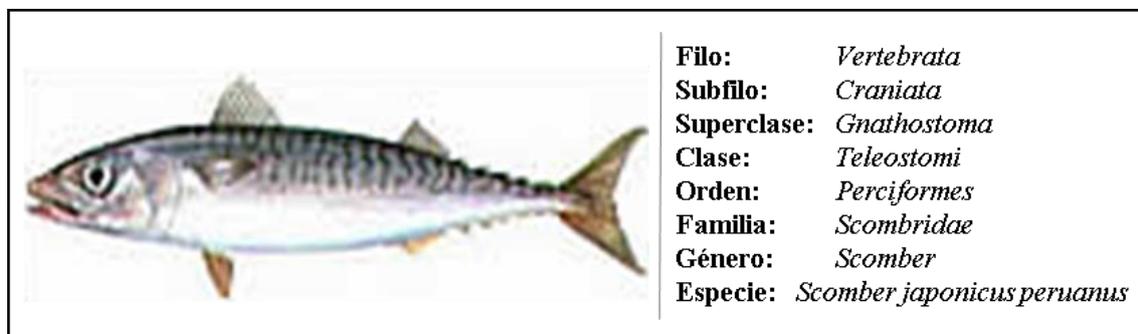
2.5. De la Caballa (*Scomber japonicus peruanus*) y la conserva de caballa

2.5.1. Descripción general

La especie *Scomber japonicus*, descrita por primera vez por Houttuyn (1782), con nombre común “Caballa”, es un pez que pertenece a la familia Scombridae que en su etapa adulta puede alcanzar un tamaño promedio de 30 cm (Fishbase, 2018). Se categoriza como

ocenadromo, pelágico-nerítico, que se desarrolla a entre los 0-300 metros de profundidad (zona epipelagica) (Fishbase, 2018) y en sentido longitudinal alcanza las 200 millas náuticas (IMARPE, 2018).

Figura 28. Clasificación taxonómica y dibujo de la subespecie *Scomber japonicus peruanus*



Fuentes: IMARPE (2018); Miñano y Castillo (1971)

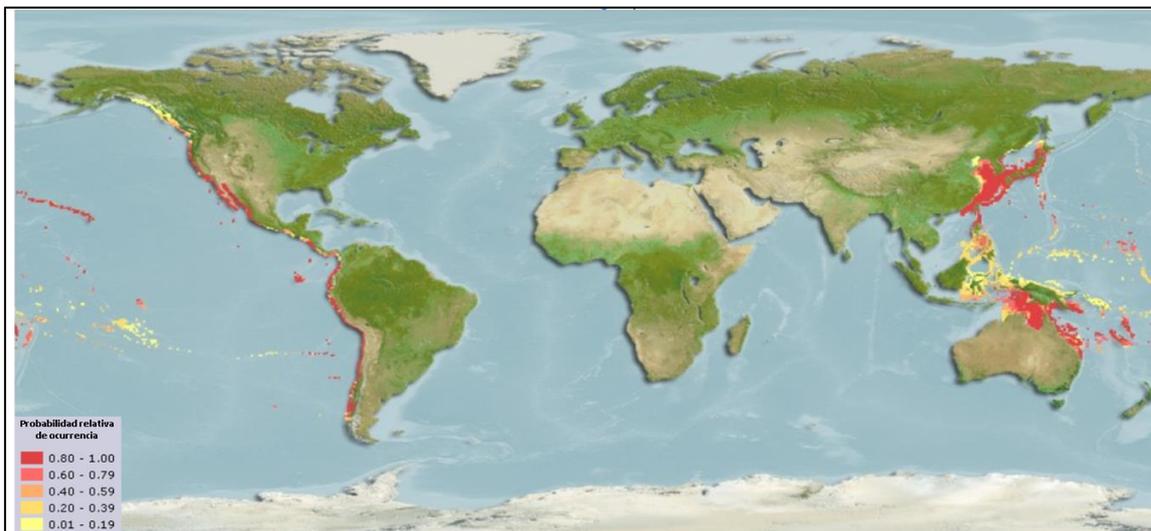
El habita preferentemente de esta especie es en aguas oceánicas, con temperaturas que fluctúan de 15 a 23° C y un rango de salinidad de 34,8 a 35,25 %. En condiciones normales, dentro de la columna de agua realiza desplazamientos hasta los 100 m de profundidad; sin embargo, las mayores concentraciones se localizaron sobre los 60 m (IMARPE, 2018).

Respecto a la vida promedio de la caballa antes de su captura, informes de la FAO (Castro & Santana, 2000) recopilan las edades reportadas antes de captura de esta especie en distintas regiones del mundo, encontrándose que en general las edades varían en un rango de 1 a 12 años, teniendo como edad más frecuente entre los 3 y 5 años. Respecto a su longevidad, la máxima edad registrada señala una edad de 18 años (Krivospitchenko, 1980). Se agrega que, en el Perú, de acuerdo a la Resolución Ministerial No. 209-2001-PE, se ha establecido que para la caballa la talla mínima de captura es de 32 cm (horquilla). Utilizando las relaciones talla-edad propuestas por (Lorenzo, 1992), la talla mina de 32 aproximadamente corresponde a individuos de 3 a 4 años.

Esta especie se distribuye en diversas regiones del mundo, especialmente en el océano pacífico, incluyendo las costas de Asia oriental y las costas del este de américa. La figura 29 muestra las regiones en donde existe probabilidad de que la caballa habite. En nuestro continente, su distribución, en las aguas del océano pacífico, abarca desde Manta e Islas Galápagos (Ecuador), hasta el sur de Bahía Darwin 45° S (Chile) (IMARPE, 2018). Se le considera una especie transzonal que se caracteriza por presentar importantes movimientos migratorios, desplazamientos de carácter reproductivo y trófico y una amplia distribución a

nivel mundial. En el Océano Pacífico y en el Área 87 presenta características propias de un recurso transzonal, compartido por las flotas pesqueras de Ecuador, Perú y Chile (IFOP de Chile, 2007).

Figura 29. Mapa de distribución nativa de *Scomber japonicus*, con proyecciones basadas en el escenario de emisiones año modelo 2100

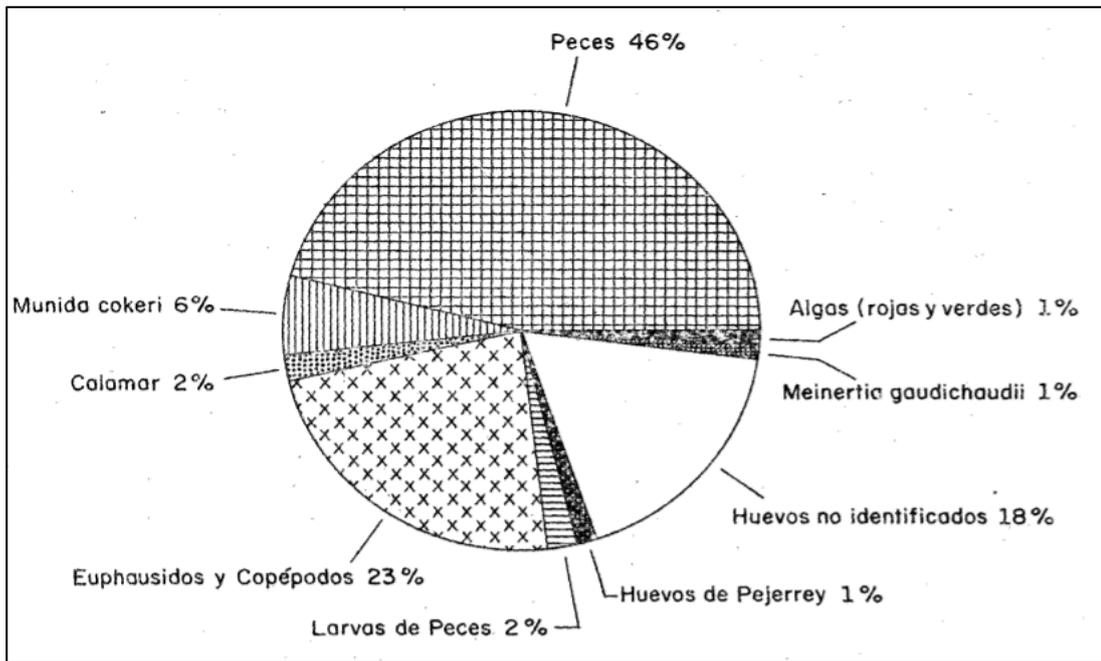


Fuente: AquaMaps (2018)

2.5.2. Alimentación

En el Mar Peruano la caballa es considerada una especie de pez depredador del Sistema de la Corriente Humboldt Norte (Alegre, 2016). De acuerdo a los reportes del IMARPE sobre evaluaciones de contenido estomacal de la caballa del litoral peruano, la dieta de esta especie se concentra en fitoplancton, incluyéndose diatomeas de los géneros *Chaetocero*, *Coscinodiscus*, *Thalassiosira* y *Skelotema*; Zooplancton, incluyendo a Copépodos y eufausidos; Peces y huevos de peces, incluyendo principalmente a la especie *Engraulis ringens* (Mendo, 1984). De acuerdo a Miñano & Castillo (1971) los peces son el alimento predominante en la dieta de la caballa, concordando que las principales especies son la anchoveta, caballa, anchoveta blanca, machete y sardina, en este orden de importancia. La figura 30 muestra el porcentaje de contenido estomacal de las caballas peruanas evaluadas por Miñano & Castillo (1971).

Figura 30. Porcentaje de contenido estomacal de caballas peruanas evaluadas periodo 1971



Fuente: Miñano & Castillo (1971)

2.5.3. Composición química y nutricional

De acuerdo a algunos reportes del IMARPE, en promedio un 55.8% del peso de la caballa es considerada comestible (rendimiento general) (Córdova & Cohaila, 1979). Lo propuesto por Sánchez & Lam (1970) dispone que la caballa es considerada una especie grasa, puesto que su contenido de grasa promedio excede el 5% de su composición. Existen algunos reportes sobre la composición de macronutrientes en la caballa de la costa peruana donde se reporta altos niveles de grasa en su composición, por en cima del 5% (Véase tabla 21).

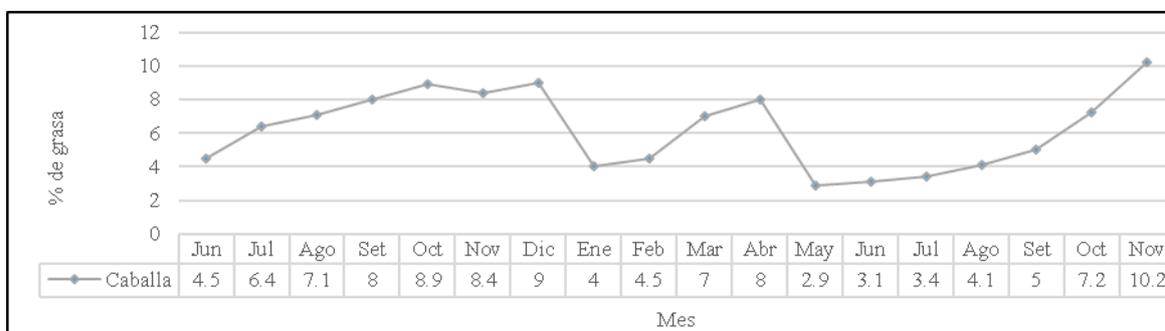
Tabla 21. Composición proximal de la parte comestibles fresca de la *S. japonicus peruanus*

No.	Componente				Fuente
	Agua	Grasa	Proteína	Ceniza	
1	63.7	13.4	21.0	1.9	(Córdova & Cohaila, Características Físicas de las principales especies marinas para consumo humano, 1979)
2	73.8	4.9	19.5	1.2	(Reyes, Gómez-Sánchez, Espinoza, Bravo, & Ganoza, 2009)
3	71.2	6.2	21.2	1.3	(Córdova, Cohaila, & Gonzáles, 1979)

Debe considerarse que para efectos de la presente investigación es importante conocer cuál es el contenido de grasa de esta especie, tomando en cuenta la alta afinidad de las dioxinas y PCBs con los lípidos. Los datos mostrados en la tabla anterior muestran algunos reportes del contenido de grasa, observándose que la variabilidad de los valores reportados es

considerable. De acuerdo al trabajo de Córdova, Cohaila, & Gonzáles (1979) en caballa de las costas peruanas, el contenido de grasa de esta especie presenta un comportamiento estacional a lo largo del año, mostrando variaciones importantes (Véase figura 31).

Figura 31. Variación estacional del contenido de grasa en la caballa, periodo 1975-1976.

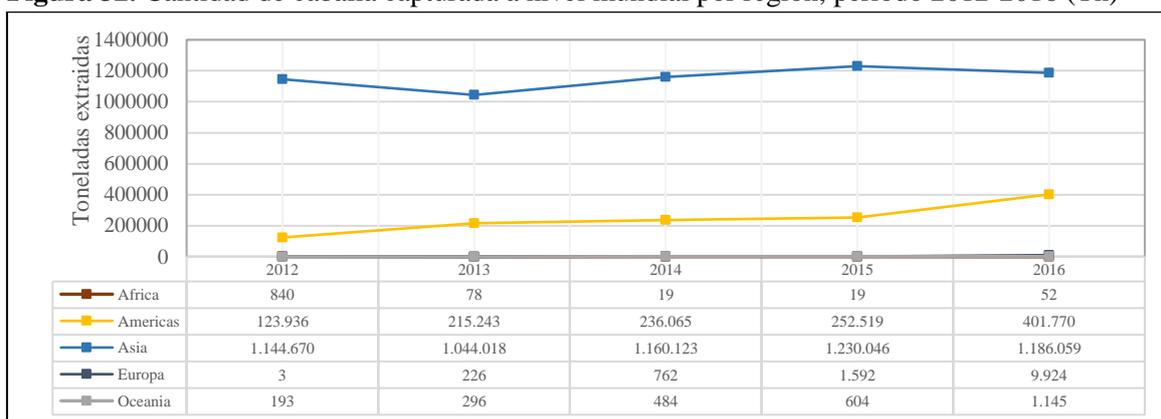


Fuente: Córdova, Cohaila, & Gonzáles (1979)

2.5.4. Extracción

De acuerdo al reporte mundial del estado de la pesca de FAO (2016) la especie *Scomber japonicus* es una de las 25 especies principales para la producción de la pesca de captura marina en el mundo: para el año 2014 la cantidad capturada de esta especie a nivel mundial fue aproximadamente de 1,655.132 toneladas, presentando cerca del 5% de la pesca mundial de las especies principales. La figura 32 muestra la cantidad de caballa extraída por región.

Figura 32. Cantidad de caballa capturada a nivel mundial por región, periodo 2012-2016 (Tn)

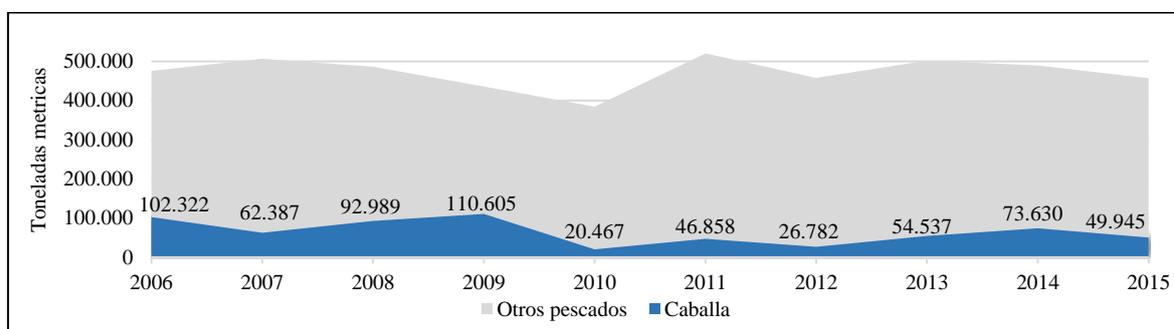


Fuente: FAO (2018)

En el Perú, esta especie también representa un importante lugar en la pesca marina nacional: los últimos datos reportados por el PRODUCE (2016) reportan que para el 2015 se extrajo aproximadamente 50 mil toneladas métricas, lo que representó el 1.01% de la pesca total y el 4% de la pesca destinada para consumo humano directo. El desenvolvimiento de la pesca

de la caballa en el Perú ha sido variado, con una tendencia de disminución. La figura 33 muestra las cantidades de pesca reportadas por año durante el periodo 200-2015.

Figura 33. Desembarque anual de caballa en el Perú, periodo 2006-2015



Fuente: PRODUCE (2016)

2.5.5. De las conservas enlatadas de pescado

El pescado en conserva es un producto alimenticio elaborado con la carne de cualquier especie de pescado apto para el consumo humano que se presenta en un envase herméticamente cerrado y deberá haber sido objeto de una elaboración suficiente que asegure su esterilidad en el momento de su comercialización (Codex Stan 119-1681, 2016). Regularmente, las conservas de pescado, como es el caso de la conserva de caballa en aceite vegetal que se evaluará en la presente tesis, son alimentos poco ácido, es decir que su pH es mayor al 4.6 y una actividad de agua mayor al 0.85 (CAC/RCP 23-1979, 2011), por lo que deben ser sometidos a tratamientos térmicos que esterilicen su contenido (T° cercanas a los 120 $^{\circ}$ C) para eliminar los microorganismos que pueden proliferar en estos medios poco ácidos (Oelker, 2000).

La conserva de caballa en aceite vegetal es un alimento rico en grasas (parte comestible) que provienen de los aceites naturales de la materia prima (pescado) y de los aceites vegetales utilizados como líquido de gobierno (Véase tabla 22). Existe evidencia que los niveles de grasa y otros nutrientes se incrementan durante el proceso de conservado del pescado debido a la pérdida de agua del músculo del pescado y la migración de componentes desde el líquido de gobierno (aceite vegetal) (Castrillón, Navarro, & García-Arias, 1996).

Tabla 22. Composición proximal de la parte comestibles de la conserva de caballa

No.	Componente (g en 100g de alimento)				Fuente
	Agua	Grasa	Proteína	Ceniza	
1	62.1	14	24.8	1.2	(Reyes, Gómez-Sánchez, Espinoza, Bravo, & Ganoza, 2009)

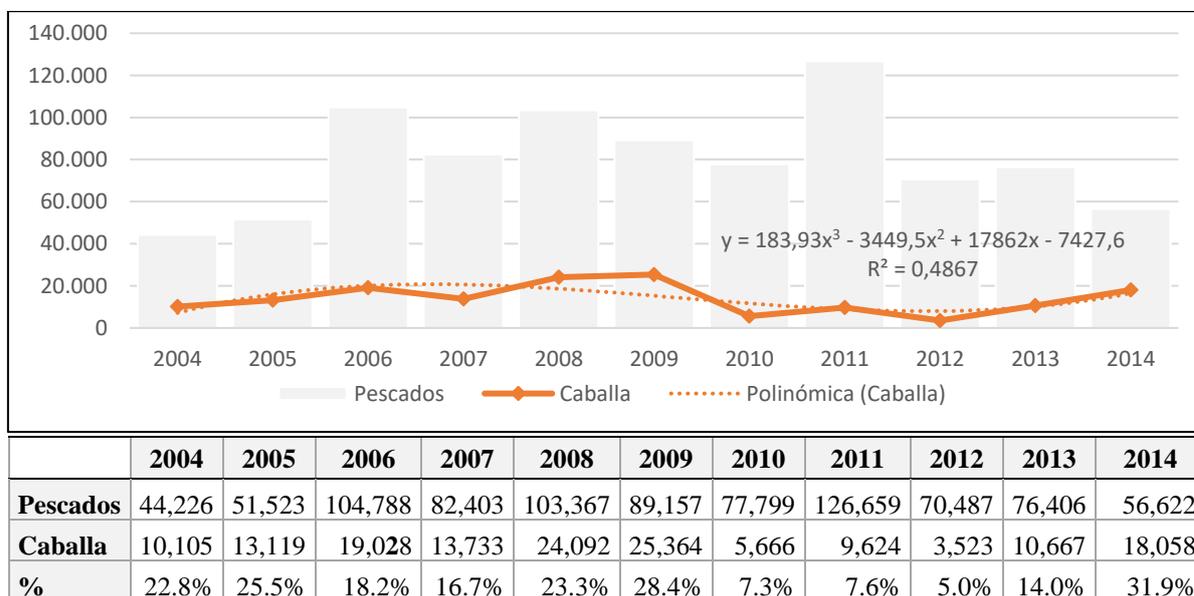
2.5.6. Producción Nacional de conservas de caballa

De acuerdo al Ministerio de la Producción (PRODUCE), en la última publicación del Anuario Estadístico hasta la realización de esta investigación, para el año 2014, se establece la producción anual de conservas de pescado según especie, la cual indica que la producción de conservas de caballa para los últimos 10 años se ha mantenido entre las 3,500 y 25,500 toneladas métricas brutas (Tm), registrando los valores más altos de producción para los años 2008 y 2009 (PRODUCE, 2015).

Tras una regresión lineal simple, se determinó que la pendiente de los volúmenes de producción para todos los años, mantiene valores negativos, indicando la disminución de la producción a través de los años. Sin embargo, en un análisis más específico, desde el año 2012, los volúmenes de producción se vienen incrementando sostenidamente.

Para el año 2014, último año del cual se tienen registros anualizados, se alcanzó 18,058 toneladas métricas brutas (PRODUCE, 2015), la cual significa el 31.89% de la producción de conservas de pescado para el mismo año.

Figura 34. Perú: Producción de conservas de pescados según especie, 2004 - 2014. (Toneladas métricas brutas – Tm)



Elaboración a partir de PRODUCE (2015)

2.5.7. Niveles de dioxinas y PCBs en caballa

Tal como se ha mostrado anteriormente, los recursos y productos hidrobiológicos, en diversas partes del mundo, presentan niveles considerables de dioxinas y PCBs, observándose diferencias de estos niveles respecto a la especie evaluada. Se considera que

las características pecuarias de cada especie, tales como patrones de alimentación, nivel trófico, habitat, composición, entre otras, tienen efecto en los niveles de dioxinas y PCBs en este tipo de animales acuáticos. En este sentido en la tabla 23 se muestra una relación de resultados de investigaciones similares, en las cuales se evaluó específicamente caballa (del genero *Scomber*) y sus productos derivados. Tal como se observa, también se reportan niveles considerables de estos contaminantes, presentando una variabilidad por la zona de procedencia del pescado y el tipo de producto.

Tabla 23. Concentraciones de dioxinas y PCBs en caballa y sus derivados

No.	País	Año	Descripción	PCDD+PCDF (ng TEQ/kg)	PCDD+PCDF +PCBs-dl (ng TEQ/kg)	PCBs (ng/kg ww)	Autor
1	Italia	2014	Caballa	-	-	13,770.0	Barone <i>et al.</i> (2014)
2	Italia	2001	Caballa	-	-	80,600.0	Bayarri <i>et al.</i> (2001)
3	España	2006	Caballa	0.23	0.89	14,670.0	Bocio <i>et al.</i> (2007)
4	Noruega	2003	Caballa	4.9	7.4	-	Knutzen <i>et al.</i> (2003)
5	Inglaterra	2003	Caballa	0.4	1.6	-	Mortime (2013)
6	Inglaterra	2013	Caballa	0.3	1.2	-	
7	Turquía	2010	Caballa	0.91	2.8	-	Çakiroğullar <i>et al.</i> (2010)
8	Turquía	2010	Caballa	0.82	2.45	-	
9	Inglaterra	2008	Caballa	0.42	1.88	13,840.0	Fernandes <i>et al.</i> (2009)
10	Tailandia	2016	Caballa en conserva	0.14	0.25	240.0	Sanden <i>et al.</i> (2017)
11	Marrueco	2016	Caballa aceite	-	-	13,000.0	
12	Noruega	2016	Caballa	-	-	11,000.0	
13	Japón	2017	Caballa	0.65	3.36	-	Nakatani & Yamano (2017)
14	Canadá	2015	Caballa	-	-	8,200.0	Jankovic <i>et al.</i> (2015)
15	España	2015	Caballa	-	-	26,000.0	
16	Inglaterra	2015	Caballa	-	-	8,700.0	
17	Italia	2001	Caballa hígado	-	-	27,540.0	Corsi <i>et al.</i> (2001)
18	Italia	2001	Caballa músculo	-	-	6,920.0	
19	Polonia	-	Caballa en conserva en salsa de tomate	0.28	0.9	67,000.0	MIR, (2018)
20	Polonia	-	Caballa en conserva en aceite	0.33	1.09	97,000.0	

III. Materiales y Métodos

En relación con los objetivos de la presente tesis, de acuerdo a Patterson (2015) existen dos formas de evaluar la exposición humana a las Dioxinas y los PCBs: (i) los bio-monitoreos, en los cuales se analizan muestras de tejidos y fluidos del cuerpo humano para conocer directamente las concentraciones de estos contaminantes en sus cuerpos; y (ii) el monitoreo de los medios de exposición humana a estos compuestos incluyendo aire, agua, alimentos, entre otros medios; para posteriormente aplicar métodos matemáticos para predecir la concentración de estos compuestos en el cuerpo humano. Para efectos de esta investigación, se opta por realizar el análisis de un medio de exposición, como lo son los alimentos, considerando que estos son el principal medio de exposición humana.

3.1. Hipótesis de la investigación

Considerando que el objetivo general de la presente investigación es determinar la condición en la que se encuentran las conservas de caballa (*Scomber japonicus peruanus*) en la industria peruana durante el año 2016 respecto a la contaminación por Dioxinas y PCBs, realizando una evaluación técnica frente a la legislación nacional e internacional, se establece la siguiente hipótesis nula y alterna general:

H_0 = Las concentraciones de Dioxinas y PCBs determinadas en las conservas de caballa nacional son iguales o mayores que los límites máximos permisibles establecidos por la legislación nacional e internacional, así como que los valores recomendados de ingesta máxima admisible.

H_a = Las concentraciones de Dioxinas y PCBs determinadas en las conservas de caballa nacional son menores que los límites máximos permisibles establecidos por la legislación nacional e internacional, así como que los valores recomendados de ingesta máxima admisible.

3.2. Determinación de población y muestra

3.2.1. Determinación del alimento diana

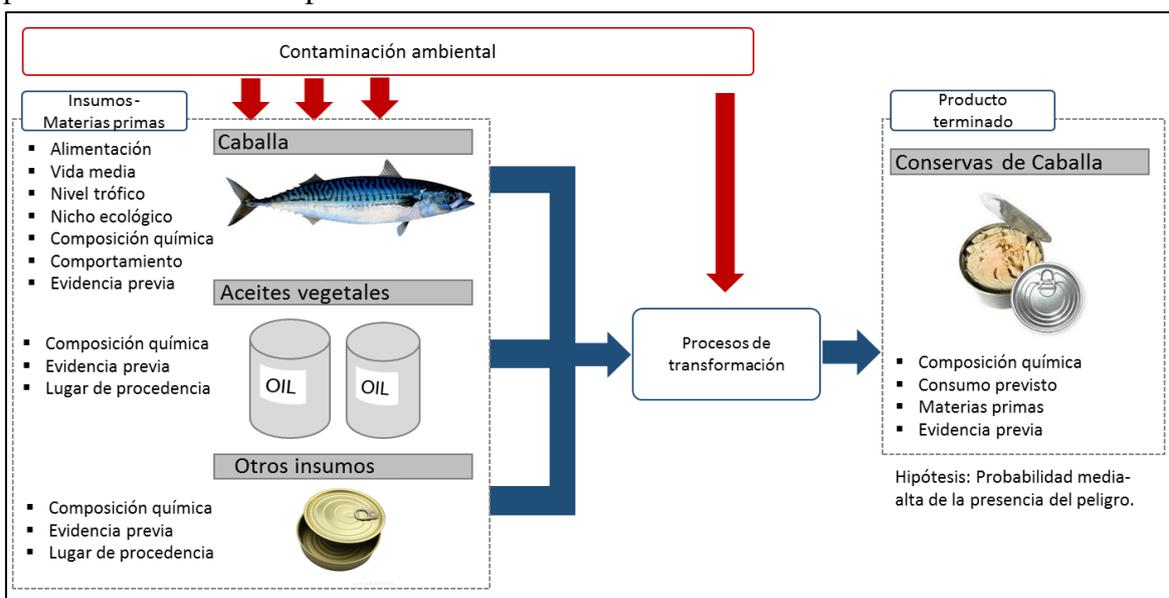
Tomando en cuenta que el presente trabajo se enmarca dentro de la actividad de investigación "*Fortalecimiento de la investigación y control sanitario en las actividades pesqueras y acuícolas en el país*", financiada por el Ministerio de Producción del Perú y

dirigida por el Organismo Nacional de Sanidad Pesquera (SANIPES) (R.M. No. 265-2015-PRODUCE), el alimento escogido sería de origen hidrobiológico.

Para la determinación del producto a monitorear se realizó una discusión sobre qué productos hidrobiológicos deberían ser considerados para la realización del estudio. Por motivos de presupuesto y de delimitación del estudio, se aplicó un principio de priorización para elegir un solo producto: Se realizó una evaluación de la batería de productos incluidos inicialmente en el plan de la actividad de investigación *Estudio sobre fortalecimiento de la investigación y el control sanitario en las actividades pesqueras y acuícolas en el país*, en base a una estimación del nivel de riesgo de cada producto de presentar el peligro: contaminación por Dioxinas y PCBs.

Tal como muestra la figura 35, se tomaron en consideración diversos factores para estimar el nivel de riesgo: (i) Características del peligro: Características físico-químicas, toxicidad, transporte (características basadas en bibliografía científica); (ii) De la materia prima: Características del recurso hidrobiológico utilizado, características de otros insumos; (iii) del producto final y de las operaciones de producción, (iv) consideraciones de los métodos de ensayo. Como resultado, se determinó que luego que el aceite de pescado (en sus diferentes variedades), las conservas de la especie caballa era el producto con mayor nivel de riesgo para presentar una contaminación significativa respecto a las Dioxinas y PCBs. Se seleccionó este producto por facilidades del método de muestreo, transporte y conservación.

Figura 35. Consideraciones, basadas en estimaciones para la evaluación del riesgo, tomadas para determinación del producto a analizar



3.2.2. *Determinación del tamaño de muestra*

En base a los valores reportados de la producción nacional de conservas de pescado, específicamente de conservas de caballa para el año 2015 (año base), de 10,255 toneladas (PRODUCE, 2015), y utilizando resultados de una evaluación de las dimensiones de lotes de conservas de caballa a nivel nacional (valor de peso promedio del lote de conservas de caballa de 5.52 ± 6.6175 Ton.), realizada con datos no publicados del SANIPES (Véase Anexo 5, para resumen de la evaluación); se obtuvo que durante este año se produjeron aproximadamente 1,870 lotes de conservas de caballa nivel nacional.

Aplicando la función para el cálculo del tamaño de muestra para un muestreo aleatorio simple (proporciones) para una población finita (Véase ecuación 1) de 1870 lotes de conserva de caballa, con una probabilidad de ocurrencia desconocida, considerándose un 50% para estudios iniciales y un error de muestro del 0.1, se determinó evaluar 65 lotes de conservas de caballa a nivel nacional durante el periodo del segundo semestre del 2016. Sin embargo, por motivos presupuestales, finalmente se incluyó el muestreo de 60 lotes.

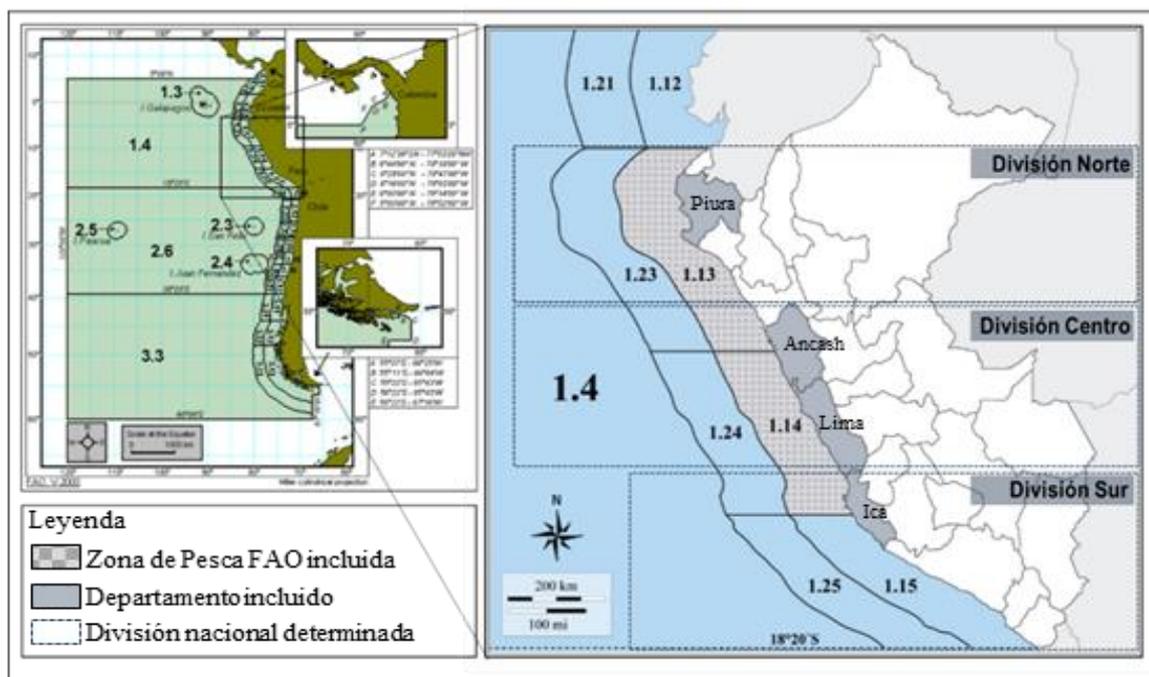
$$n = \frac{N \cdot Z_{\alpha}^2 \cdot p \cdot q}{e^2 \cdot (N-1) + Z_{\alpha}^2 \cdot p \cdot q} \dots\dots\dots(1)$$

Dónde: N = Población; Z = Valor correspondiente a la distribución de Gauss; p = Prevalencia esperada del parámetro a evaluar; $q = 1-p$; e = error de muestreo; n = número de muestras

3.2.3. *Determinación de plantas a muestrear*

Respecto a la determinación de las plantas de procesamiento seleccionadas a nivel nacional para realizar la toma de muestras, se realizaron evaluaciones utilizando como universo al conjunto de empresas conserveras de productos hidrobiológicos que contasen con autorización de funcionamiento otorgada por el Ministerio de la Producción y, a su vez, con Protocolo de Habilitación otorgado por el SANIPES, para el procesamiento de conservas de caballa. La figura 36 muestra una descripción cartográfica que muestra los departamentos en que los se ubicaron las plantas incluidas en el presente estudio. En esta figura también se muestran divisiones nacionales planteadas para el estudio y una representación de las zonas FAO de pesca del litoral peruano de donde fue capturada la materia prima del producto hidrobiológico sujeto de estudio.

Figura 36. Departamentos y zonas de pesca FAO incluidas en el alcance del programa de muestreo de la investigación



Como resultado se incluyeron 52 plantas a nivel nacional. Se seleccionaron las principales 25 plantas a nivel nacional, en base a su capacidad instalada de producción de acuerdo a lo reportado por PRODUCE (2016). Estas plantas fueron localizadas en los departamentos costeros de Piura, Ancash, Lima, Ica. El número de muestras calculado ($n=60$) fue distribuido de manera estratificada por departamentos de acuerdo al ponderado de número de plantas y capacidad instalada de cada una. Véase esta distribución en la tabla 24. Asimismo, de acuerdo a la clasificación de zonas de pesca de la FAO, se identificaron cuáles serían las zonas de pesca de donde probablemente provendría la caballa pescada.

Tabla 24. Resultados del proceso de estratificación y selección de empresas conserveras para su inclusión en la investigación.

División	No. Plantas	Porcentaje Nacional	Dpto.	No. Plantas	Capacidad C/T	Importancia respecto a capacidad		% población considerada para muestreo	Numero de muestras
						% Dpto.	% Nacional		
Norte	2	4.00%	Piura	2	29540.00	89.87%	18.79%	23%	14
			Callao	2	7149.00	83.62%	4.55%	6%	4
Centro	20	38.00%	Lima	2	8093.00	89.00%	5.15%	6%	2
			Ancash	16	62804.00	74.74%	39.96%	49%	30
Sur	3	6.00%	Ica	3	21557.00	96.10%	13.72%	17%	10
TOTAL	25	48.00%		24	129,143.00		82.17%	100%	60

Elaborado a partir de registros de la DCHPA/SANIPES 2016 y datos abiertos de Produce (2016)

3.2.4. Procedimiento de muestreos

El muestro de los lotes de conserva de caballa se realizó, de acuerdo a los lineamientos de la Norma Técnica Peruana NTP 700.002 2012 de *Lineamientos y Procedimientos de muestreo del pescado y productos pesqueros para inspección*, estableciéndose un plan de muestreo para lotes conformados por unidades o envases individuales destinadas para análisis químicos de cinco unidades para la realización de un único ensayo de laboratorio. Las descripciones tabulares de los datos de muestreo se muestran en la tabla 25. Para efectos de la investigación se diseñó una ficha de toma de muestras en la cual se recopiló información pertinente para posteriores evaluaciones (véase Anexo 7).

Tabla 25. Datos generales del programa de muestreo

N (lotes) general	No. de plantas general	No. de plantas incluidas	Depto.	n (lotes)	Pools	Tamaño del Pool	No. de conservas
1,870	52	25	Lima Ancash Piura Ica	60	60	5	300

Asimismo, se tomó como guía para la selección de materiales para el muestreo y el desarrollo del procedimiento las disposiciones para el muestreo establecidas en reglamento (UE) 2017/644 de la Unión Europea que establece métodos de muestreo y análisis de dioxinas y PCBs. Cabe mencionar que se desarrolló una fase de capacitación y difusión de la investigación y de sus objetivos con los miembros de las unidades orgánicas participantes, con el objetivo de optimizar el programa de toma de muestras. Se realizaron simulacros de muestreo y cumplimentado de las fichas de muestreo.

3.3. Métodos de análisis

Para el análisis de las muestras, se consideraron la determinación de 35 congéneres de PCDDs, PCDFs, PCBs similares a las dioxinas (dl) y PCBs no similares a las dioxinas (non dl) para su determinación basados en su potencial tóxico y la probabilidad de contaminación en alimentos. La tabla 26 muestra la relación de congéneres de dioxinas y PCBs incluidos en las evaluaciones realizadas en la presente tesis.

Tabla 26. Relación de congéneres de dioxinas y PCBs incluidos para análisis.

	Dioxinas		Bifenilos Policlorados (PCB's)		Total
	PCDD	PCDF	PCB Dioxin-likes	PCB non Dioxin-likes	
Congéneres	2,3,7,8 - TCDD	2,3,7,8-TCDF	PCB n°.77	PCB no.28	
	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF	PCB n°.81	PCB no..52	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	PCB n°.126	PCB no.101	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	PCB n°.169	PCB no.138	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	PCB n°.105	PCB no.153	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF	PCB n°.114	PCB no.180	
	OctaCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDF	PCB n°.118		
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	PCB n°.123		
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	PCB n°. 156		
		Octa CDF	PCB n°.157		
			PCB n°. 167		
		PCB n°.189			
N°	7	10	12	6	35

Tal como se ha mencionado anteriormente, se seleccionaron los métodos de referencia para la determinación de dioxinas y PCBs en alimentos, siendo estos los siguientes métodos analíticos:

- (i) Para determinación de congéneres de dioxinas (PCDD/PCDF), en tejido animal de pescados: Método EPA *Method 1613 Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution by HRGC/HRMS*, (U.S. EPA, 1994), con las modificaciones propuestas Hope *et al.* (2015);
- (ii) Para determinación de congéneres PCB's *similares a las dioxinas* y PCB's *no similares a las dioxinas*, en tejido animal de pescado: Método EPA *Method 1668 Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS* (U.S. EPA, 2010), con las modificaciones propuestas Pond *et al.* (2009).

En vista que los resultados de las indagaciones de mercado, demostraron que no existe un laboratorio nacional que cumpliera con los requisitos establecidos para los métodos de ensayos necesarios, tales como la acreditación bajo la norma ISO/IEC 17025:2005, Se decidió que las muestras fueran enviadas a Canadá para la realización de los ensayos correspondientes al laboratorio acreditado Pacific Rim Laboratories INC, ubicado en la ciudad de Vancouver.

Las modificaciones propuestas por Hope *et al.* (2015) y Pond *et al.* (2009), incluyen la utilización de instrumentos y técnicas específicas para el desarrollo de la HRGC/HRMS. El equipo utilizado es el *Thermo Scientific™ DFS™ Magnetic Sector GC-HRMS system*, un sistema de GC/HRMS desarrollado por la empresa Thermo Fisher Scientific, que utiliza un

dos cromatógrafos de gases *Thermo Scientific TRACE 1310 Gas Chromatograph* y un espectrómetro de masa de alta resolución, el cual utiliza potente analizador de m/z de doble focalización magnética y electrónica (Thermo Scientific, 2012), especialmente desarrollado para el análisis de dioxinas y compuestos similares a las dioxinas, con un poder resolutivo (R) mayor a los 60,000, por lo que cumple con todos los estándares y regulaciones establecidos a nivel mundial (Thermo Scientific, 2016). La Figura 37 muestra una fotografía del equipo y sus principales especificaciones técnicas.

Figura 37. Principales especificaciones técnicas del sistema GC/HRMS utilizado

	<p><u>Fuente de ionización:</u> Ionización electrónica (EI)</p> <p><u>Analizador m/z:</u> DFS Magnetic Sector</p> <p><u>Sensor de iones:</u> secondary electron multiplier (SEM)</p> <p><u>Sistema de análisis de datos:</u> Thermo Scientific™ y software Xcalibur</p> <p><u>Poder resolutivo (R):</u> > 60,000 (valle al 10%)</p> <p><u>Sensibilidad:</u> >200:1 para 20 fg 2,3,7,8-TCDD</p> <p><u>Rango de m/z:</u> de 2 a 6000m/z</p> <p><u>Tipo de GC:</u> <i>Thermo Scientific TRACE 1310</i></p> <p><u>Rango de T° del GC:</u> 3 a 450 °C</p> <p><u>Rango de presión del GC:</u> 0-100 kPa</p>
--	---

Elaborado a partir: Thermo Scientific (2012)

Los parámetros del cromatógrafo de gases utilizados para el análisis fueron:

Tabla 27. Parámetros del Cromatógrafo de gases

Temperatura del Inyector	260 °C
Flujo del gas transportador	0.8 mL/min
Columna Cromatográfica	Thermo Scientific TRACE TR-5MS 60m x 0.25 ìm x 0.1 ìm
Programa de temperaturas del horno (solvente: Nonano)	120 °C (3 min); 19 °C/min - 210 (0 min); 3 °C/min - 275 °C (12 min); 20 °C/min - 300 °C (3 min)

En la tabla 28 se muestran los parámetros analíticos del método, relativo a los límites de cuantificación (LC) por cada congénere de dioxinas, PCBs.

Tabla 28. Parámetros analíticos de desempeño del método aplicado

Compuesto	Congénere	LC	Compuesto	Congénere	LC
PCDD (ng/kg)	2,3,7,8 - TCDD	0.03	PCBs-dl (ng/kg)	PCB 81	1.00
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.03		PCB 77	1.00
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1		PCB 123	3.00
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1		PCB 118	3.00
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1		PCB 114	3.00
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.1		PCB 105	3.00
	OctaCDD	0.3		PCB 126	1.00
PCDF (ng/kg)	2,3,7,8-TCDF	0.03	PCB 167	3.00	
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.07	PCB 156	3.00	
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.07	PCB 157	3.00	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	PCB 169	1.00	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	PCB 189	3.00	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	PCB n°.28	3.00	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	PCB n°.52	3.00	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.2	PCB n°.101	3.00	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.2	PCB no.153	3.00	
	OCDF	0.2	PCB no.138	3.00	
			PCB no.180	3.00	

Cabe mencionar que los métodos y el performance de calidad del laboratorio seleccionados cumplen con los requisitos establecidos en los reglamentos (UE) 2017/644 y la Decisión 2002/657/CE, ambos de la Unión Europea, los cuales establecen requisitos para el funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados para dioxinas y PCBs. Esto resulta importante puesto que garantiza la fiabilidad de los resultados presentados en esta investigación.

IV. Resultados y Discusión

4.1. Resultados

4.1.1. Generalidades

A. Del programa de toma de muestras

El programa de muestreo se ejecutó en el periodo comprendido entre el lunes 5 de setiembre hasta el 30 de noviembre del 2016. Como resultado, este programa incluyó la toma de 60 pools de 5 unidades de muestreo, de forma triplicada (muestra, contra-muestra y dirimencia), dando un resultado de 900 latas de conservas de caballa a nivel nacional de 23 empresas habilitadas ubicadas en 4 departamentos costeros del Perú (Véase anexo 8 para detalle). Las actividades de muestreo se realizaron en 70 inspecciones coordinadas con 5 Oficinas Desconcentradas (OD's) del SANIPES contando con la participación de 14 inspectores y jefes de OD's. Los datos generales de las muestras se registran en el anexo 9.

Luego de culminado el programa de muestreo, las muestras fueron almacenadas en las instalaciones del laboratorio central del SANIPES. Posteriormente, se realizaron las coordinaciones pertinentes con el laboratorio Pacific RIM y con la autoridad sanitarias canadiense, Public Health Agency de Canadá, para conocer los requisitos sanitarios aplicables al envío de muestras sin valor comercial con fines de investigación. Finalmente, en coordinación con la Cancillería Peruana y SANIPES, mediante un régimen de franquicia aduanera y a través de los servicios de una empresa de Courier, se logró la exportación del lote de muestras y la recepción del mismo en el laboratorio el 30 de diciembre del 2016.

Figura 38. Fotografías del programa de muestreo y exportación de muestras



B. Del programa de análisis de laboratorio

El programa de análisis de laboratorio se realizó de acuerdo a lo establecido, con una duración de 45 días aprox. Durante el periodo de ejecución el laboratorio remitió dos informes de ensayo que contenían el 50% de los resultados cada uno:

- (i) primer entregable – Reporte de análisis de laboratorio en formato digital “Sample Receipt Form/Chemical Analysis Form FILE # PR164661” y
- (ii) segundo entregable – Reporte de análisis de laboratorio en formato digital “Sample Receipt Form/Chemical Analysis Form FILE # PR164691”.

Dichos entregables contienen un compendio de informes de ensayos en los cuales se registran los resultados de las concentraciones de cada uno de los congéneres de PCDDs, PCDFs y PCBs en las muestras. Véase anexo 10 para ver un ejemplo de informe de ensayo.

Estos resultados fueron digitalizados y registrados en una *Matriz de compilación de resultados de laboratorio* desarrollada para efectos de la investigación y contiene los valores de las concentraciones (ng/kg) y concentraciones transformadas en fusión de los factores de toxicidad propuestos por la OMS para el 2005 (ng TEQ-WHO/kg) de cada congénere de PCDD, PCDF y PCBs-dl; así como la concentración de los PCB (ng/kg). Los datos generales se presentan en el anexo 11.

Figura 39. Fotografías del programa de análisis de laboratorio



4.1.2. Resultados de estadística descriptiva

A. Datos generales y distribución

De manera inicial, se utilizaron la disposición de la OMS/FAO para expresar las concentraciones de las PCDDs, PCDFs y PCBs-dl a través de la aplicación de los factores de equivalencia tóxica (FET) para cada uno de los congéneres, con el objetivo de obtener la concentración total por muestra de (i) PCDD/PCDF, (ii) PCBs-dl y (iii) PCDD/PCDF/PCBs dl (3 grupos) respecto a su toxicidad equivalente frente al 2,3,7,8- tetraCDD (TCDD). Asimismo, se realizó la sumatoria de concentraciones de (iv) PCBs non-dl para determinar la concentración total de estos. Una vez que se determinaron los 420 resultados (véase Anexos 11, 12 y 13 para recopilación de los datos), se inició con el primer tratamiento estadístico descriptivo.

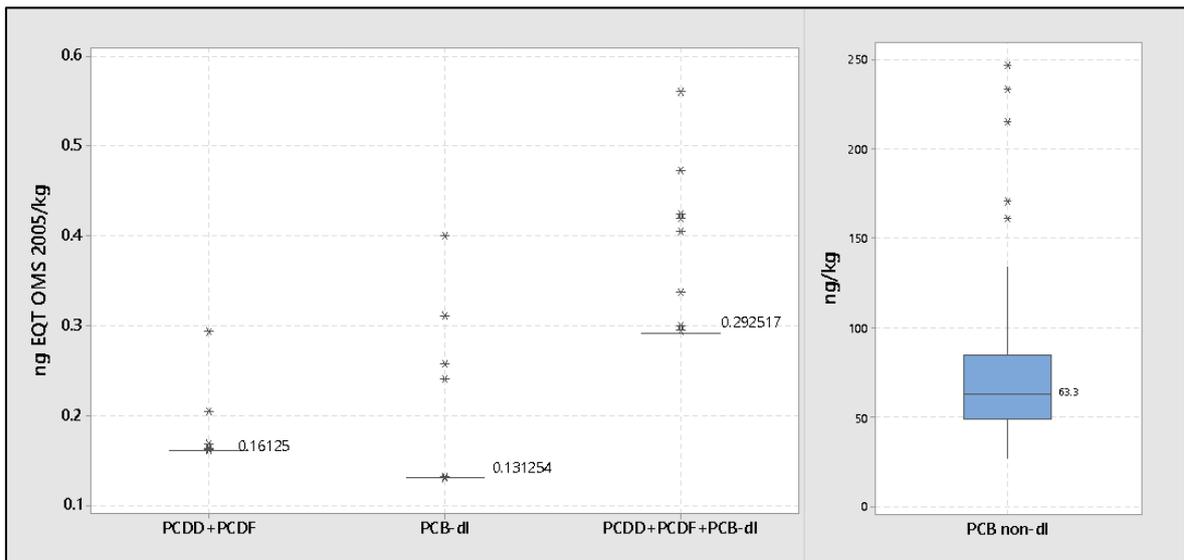
Se calcularon los principales indicadores descriptivos para los datos muestrales. La tabla 29, presenta una recopilación de estos resultados para las cuatro agrupaciones de los contaminantes de estudio: concentración de Dioxinas, PCBs-dl, Dioxinas + PCBs-dl y PCBs marcadores, encontradas en la muestra de 300 latas (60 pools de 5 unidades) de conserva de caballa recolectadas en el Perú. Se utilizaron los resultados de “Limite superior e inferior” los cuales difieren en que los resultados de límite superior incluyen, para los congéneres que no fueron cuantificados, el valor del límite de cuantificación del método (más riguroso), mientras que en los resultados de límite inferior no se utiliza los valores de los límites de cuantificación.

Tabla 29. Principales resultados descriptivos de datos muestrales de concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa analizadas

Compuesto	n	Unidades	Limite	Min	Max	Media	Mediana	Desv.Est	Varianza	Curt.
Dioxinas	60	ng TEQ/kg	Inferior	0	0.14228	0.00397	0	0.02035	0.00041	38.86
			Superior	0.1613	0.2934	0.1644	0.1613	0.0179	0.0003	48.08
PCBs-dl	60	ng TEQ/kg	Inferior	0	0.29878	0.01371	0.00022	0.05315	0.00282	17.48
			Superior	0.1311	0.3993	0.1427	0.1313	0.0459	0.0021	19.63
Dioxinas+ PCBs-dl	60	ng TEQ/kg	Inferior	0	0.29878	0.01769	0.00024	0.05605	0.00314	12.99
			Superior	0.2924	0.5606	0.3071	0.2925	0.0487	0.0024	14.64
PCBs	60	ng/kg	Único	26.90	246.30	75.33	63.3	45.66	2085.03	5.65

De igual manera, la figura 40 muestra los mismos resultados a través de diagramas de caja de las concentraciones encontrada, en límite superior. Respecto a las PCDD, PCDF y PCBs-dl se muestran los resultados de las concentraciones en muestra en unidades de ng TEQ o EQT OMS₂₀₀₅ por kilogramo de muestra y para el caso de PCBs non-dl, en unidades de ng por kilogramos de masa.

Figura 40. Diagrama de cajas de concentraciones de PCDD+PCDF, PCB-dl, PCDD+PCDF+PCB-dl y PCB non-dl en muestra (límite superior)



En la tabla 30 se muestran los resultados de concentraciones de dioxinas y PCBs en las muestras de conserva de caballa por cada uno de los 32 congéneres incluidos en los análisis de laboratorio, en unidades de ng por kg de muestra. También se muestran los resultados de los cálculos de equivalencia toxica, utilizando los FET de la OMS₂₀₀₅, para las PCDD, PCDF y PCB-dl; y para las PCBs-dl expresados en la suma total obtenida por cada grupo de contaminante. De igual forma, esto resultados son esquematizados en los diagramas de cajas mostrados en la figura 41.

Figura 41. Diagrama de cajas de los resultados de concentraciones de (a) PCDD, (b) PCDF, (c) PCB-dl y (d) PCB non-dl por congéneres (límite superior)

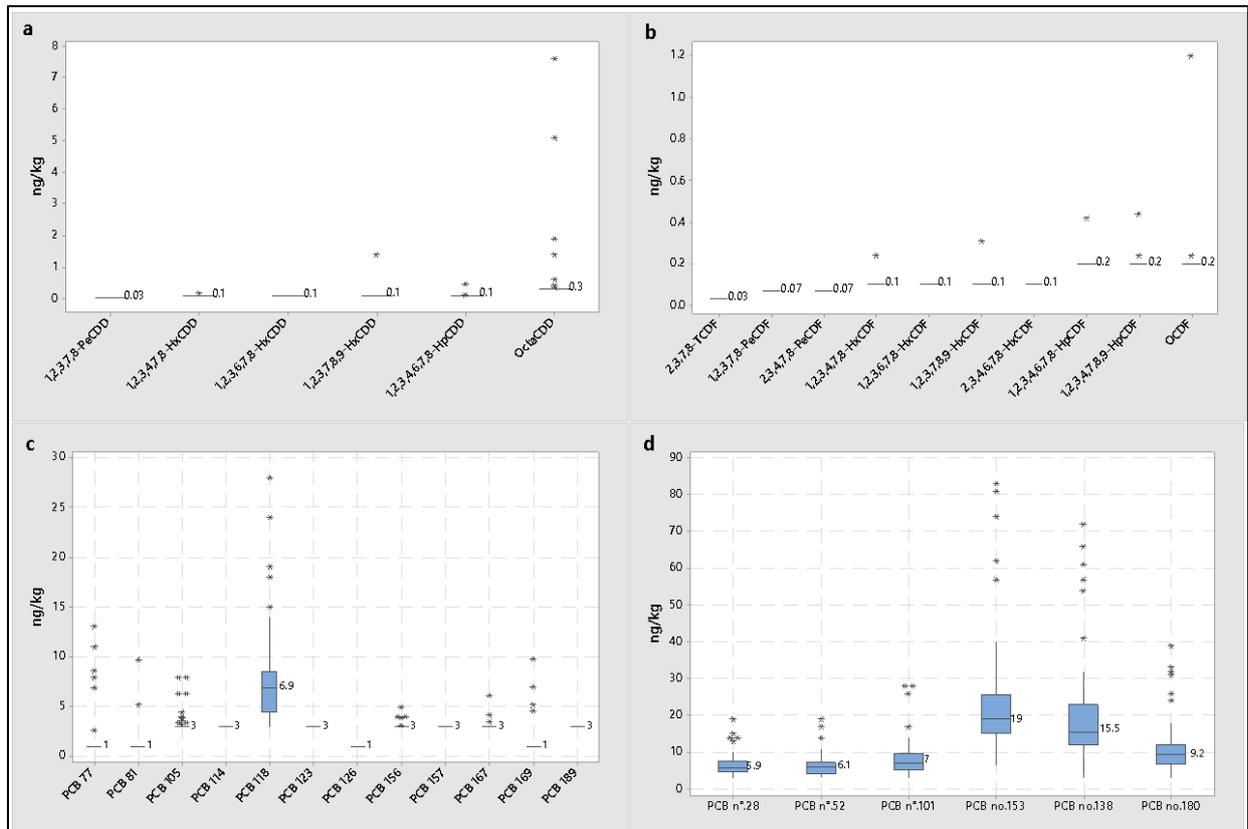


Tabla 30. Resultados generales de concentraciones de dioxinas y PCBs por congéneres

Contaminante	Congéneres	Media	Mediana	Desv. Est	Contaminante	Congéneres	Media	Mediana	Desv. Est	
PCDD (ng/kg)	2,3,7,8 - TCDD	<0,03	<0,03	0.000	PCB Dioxin-like (ng/kg)	PCB 81	0.2483	0.0000	1.411	
	1,2,3,7,8-PeCDD	<0,03	<0,03	0.000		PCB 77	0.8500	0.0000	2.726	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0030	0.0000	0.023		PCB 123	0.0000	0.0000	0.000	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0,1	<0,1	0.000		PCB 118	7.0350	6.9000	5.484	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0233	0.0000	0.181		PCB 114	0.0000	0.0000	0.000	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0100	0.0000	0.063		PCB 105	0.9033	0.0000	2.064	
	OctaCDD	0.4480	0.0000	1.689		PCB 126	<1	<1	0.000	
PCDF (ng/kg)	2,3,7,8-TCDF	<0,03	<0,03	0.000		PCB 167	0.2300	0.0000	1.041	
	1,2,3,7,8-PeCDF	<0,07	<0,07	0.000		PCB 156	0.3317	0.0000	1.122	
	2,3,4,7,8-PeCDF	<0,07	<0,07	0.000		PCB 157	0.0000	0.0000	0.000	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.004	0.000	0.031		PCB 169	0.4433	0.0000	1.754	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0,1	<0,1	0.000		PCB 189	<3	<3	0.000	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0052	0.0000	0.040		PCB's dl WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg)	Límite inf.	0.014	0.000	0.053
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0,1	<0,1	0.000			Límite sup.	0.143	0.131	0.046
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0070	0.0000	0.054	PCB n°.28	6.512	5.900	3.297		
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.0113	0.0000	0.064	PCB n°.52	6.100	6.100	3.457		
OCDF	0.0240	0.0000	0.157	PCB n°.101	8.045	7.000	5.709			
PCDD/PCDF WHO- TEQ's 2015 (ng TEQ/kg)	Límite inferior	0.0040	0.0000	0.020	PCB non Dioxins-likes (ng/kg)	PCB no.153	23.512	19.000	16.162	
	Límite superior	0.1644	0.1613	0.018		PCB no.138	20.212	15.500	14.483	
PCDD/PCDF/PCB's dl WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg)	Límite inferior	0.0177	0.0002	0.056		PCB no.180	10.952	9.200	7.993	
	Límite superior	0.3071	0.2925	0.049	TOTAL	75.332	63.300	45.662		

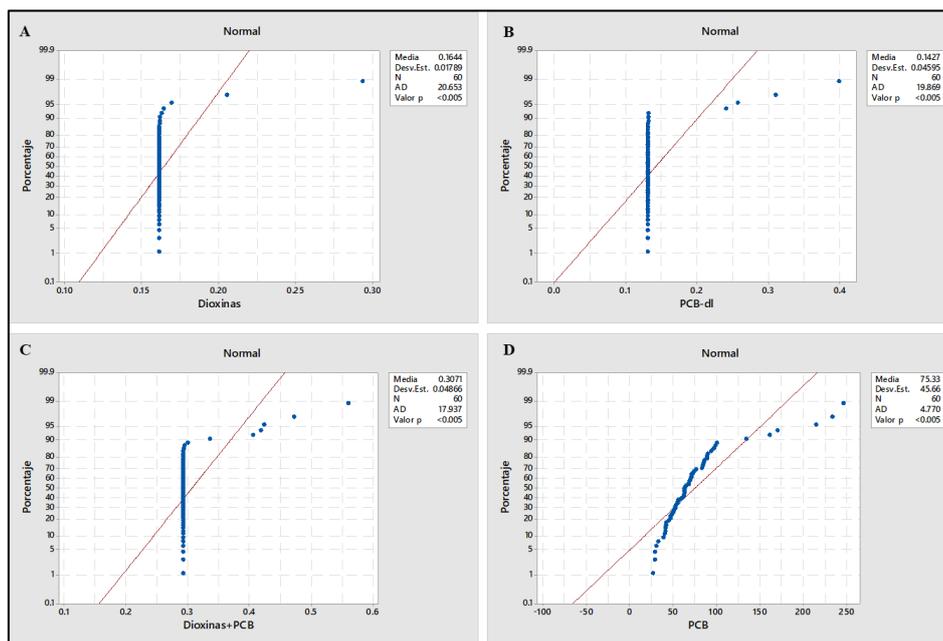
Análisis de distribución de datos

Se realizaron pruebas estadísticas para el estudio del comportamiento de distribución de los datos obtenido como resultado de los análisis de laboratorio, con la finalidad de utilizar esta información para la selección de posteriores pruebas estadísticas que suelen requerir el cumplimiento de algunos supuestos para su adecuada aplicación.

Prueba de normalidad

Se aplicó la prueba de normalidad de Anderson & Darling, prueba de contrastes (de hipótesis) para determinar si los datos cumplen el supuesto de normalidad, probando si los datos siguen una distribución especificada (H_0) y no (H_a). Se utiliza el valor p obtenido para probar si los datos provienen de la distribución elegida. Si el valor p es menor que un nivel de significancia o alfa (α) elegido entonces se rechaza la hipótesis nula de que los datos provienen de una distribución normal.

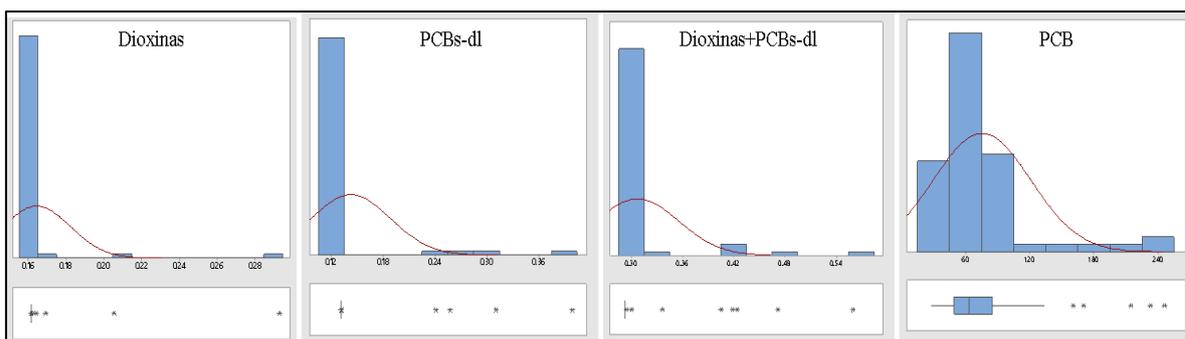
Figura 42. Graficas de prueba de normalidad Anderson & Darling para resultados de dioxinas y PCBs en conservas de caballa



La figura 42 muestran los resultados de la prueba de normalidad de Anderson & Darling con un nivel de significancia del 0.05, para los resultados de concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa, prueba desarrollada en el software estadístico Minitab 17. En esta figura se muestran los resultados para PCDDs y PCDFs (cuadrante A), PCBs-dl (cuadrante B), PCDDs y PCDFs + PCBs-dl (cuadrante C) y PCBs marcadores (cuadrante D). Se observa

que en todos los cuadrantes no se cumple una distribución normal de los datos (véase también figura 43), esto puede ser dicho en base a la evaluación de los gráficos, en donde se observa que los datos no se ajustan a la curva o de la comparación de los valores p resultantes para los cuatro casos, frente a al valor del nivel de significancia (0.05); todos por debajo de dicho valor, rechazándose la hipótesis nula de la prueba.

Figura 43. Histogramas de resultados de dioxinas y PCBs en conservas de caballa



Resultados clusterizados

Asimismo, se presenta los resultados de concentraciones promedio clusterizados de datos por características comunes tales como División de origen, departamento de origen y zona de pesca de origen de la materia prima. se determinaron las medias aritméticas para cada cluster con el objetivo de caracterizarlos con un solo valor, respecto a la concentración de cada uno de los cuatro grupos de contaminantes. En la tabla 31 se muestran los resultados. Se precisa que los datos mostrados corresponden a los dos tipos de resultados de las pruebas de análisis de laboratorios: (i) Límite inferior (LI) resultados que no consideran la inclusión del valor del límite de cuantificación (LQ) en la sumatoria final para el cálculo del total equivalente toxico (TEQ) para aquellos congéneres que no fueron cuantificados durante el análisis; y (ii) Limite Superior, que si considera dichos valores de los LQ para la sumatoria final.

De los resultados expuestos en la tabla 31 se puede observar que en general los valores de la media aritmética de concentración de dioxina y PCBs en conservas de caballa, para cada división nacional, Departamento y zona de pesca, son bastante bajos respecto a estándares internacionales y que no existe una diferencia significativa en las concentraciones determinadas de los productos de diferentes clusters (esta es una observación inicial, se detallara estas comparaciones en pruebas de contraste posteriores). Sin embargo, se precisa que los mayores valores fueron registrados respecto al siguiente detalle:

- PCDD/PCDF WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg) -> Productos de la División centro, de la Región Ancash, con materia prima proveniente de la Zona de pesca 87.1.14 -> Valor máximo: **0.16612** WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg).
- PCBs-nl WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg) -> Productos de la División centro, de la Región Ancash, con materia prima proveniente de la Zona de pesca 87.1.13 -> Valor máximo: **0.14725** WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg).
- PCDD/PCDF/PCBs-nl WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg) -> Productos de la División centro, de la Región Ancash, con materia prima proveniente de la Zona de pesca 87.1.13 -> Valor máximo: **0.31241** WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg).
- PCB-non dl (ng/kg) -> Productos de la División centro, de la Región Ancash, con materia prima proveniente de la Zona de pesca 87.1.14 -> Valor máximo: **96.8000** (ng/kg)

Tabla 31. Resumen de promedios de concentraciones de PCDDs, PCDFs y PCBs en muestras segregadas por las diferentes categorías consideradas en la investigación

División	Dpto.	Zonas de Pesca FAO 87	n	PCDD/PCDF WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg)		PCB's dl WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg)		PCDD/PCDF/PCB's dl WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg)		PCB non dl (ng/kg)
				LI*	LS*	LI*	LS*	LI*	LS*	LS*
Norte	Piura	Zona 87.1.13;	2	0	0.16125	0.00013	0.13120	0.00013	0.29245	63.60
Total - división			2	0	0.16125	0.00013	0.13120	0.00013	0.29245	63.60
Centro	Ancash	Zona 87.1.13	36	0.00454	0.16517	0.01875	0.14725	0.02329	0.31241	72.29
		Zona 87.1.14	10	0.00752	0.16612	0.01449	0.14243	0.02200	0.30855	96.80
	General - región		46	0.00518	0.16537	0.01782	0.14620	0.02301	0.31157	77.62
	Lima/Callao	Zona 87.1.13	6	0	0.16125	0.00019	0.13122	0.00019	0.29247	65.20
		Zona 87.1.14	1	0	0.16125	0.00026	0.13129	0.00026	0.29254	52.40
General - región		7	0	0.16125	0.00020	0.13123	0.00020	0.29248	63.37	
Total - división			53	0.00450	0.16483	0.01550	0.14422	0.01999	0.30905	75.74
Sur	Ica	Zona 87.1.13	4	0	0.16125	0.00034	0.13132	0.00034	0.29257	87.48
		Zona 87.1.14	1	0	0.16125	ND	0.13112	ND	0.29237	28.70
General - división		5	0	0.16125	0.00027	0.13128	0.00027	0.29253	75.72	
Total Zona 87.1.13			48	0.00340	0.16419	0.01412	0.14325	0.01752	0.30743	72.31
Total Zona 87.1.14			12	0.00626	0.16531	0.01209	0.14056	0.01836	0.30587	87.43
TOTAL NACIONAL			60	0.00397	0.16441	0.01371	0.14271	0.01769	0.30712	75.33

*LI= Límite inferior; LS= Límite superior

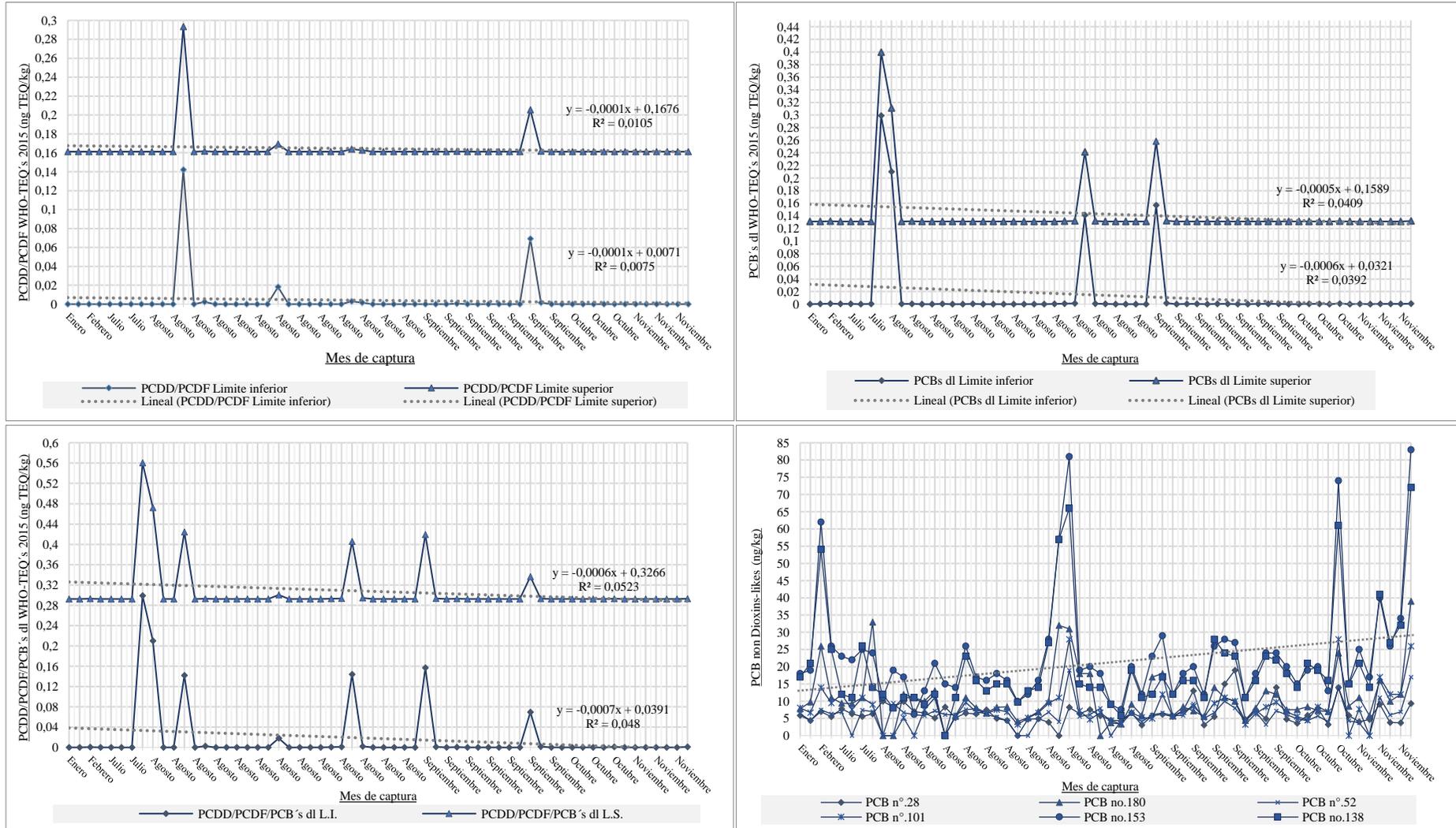
Análisis de series de tiempo

Se realizó un análisis básico de series de tiempo con el objetivo de determinar si los resultados obtenidos, ordenados respecto a algún factor que permita analizar se los datos presentan algún comportamiento específico en función del tiempo.

Se determinó realizar el análisis gráfico de los resultados (límite inferior y superior) en base a la fecha de captura de la caballa, especie utilizada como materia prima para la elaboración de las conservas analizadas, para la determinación de tendencias seculares, fluctuaciones y variables irregulares o atípicas de las concentraciones de dioxinas y PCBs en la materia prima, es decir, poder dilucidar en base a los datos disponibles existe alguna tendencia de aumento o disminución de las concentraciones de estos contaminantes durante el periodo de análisis.

En la figura 44, se muestran los gráficos de series de tiempo por cuadrantes: (i) PCDDs y PCDFs, (ii) PCBs-dl, (iii) PCDDs y PCDFs + PCBs-dl y (iv) PCBs marcadores. Asimismo, se calcularon sus líneas de tendencia en base a una regresión lineal. Como resultado del análisis gráfico se menciona: (i) para el caso de los PCDDs y PCDFs, se observa que existe una tendencia a una reducción muy leve de las concentraciones a lo largo del periodo de análisis. Además, se observa un bajo grado de oscilaciones, con valores constantes, excepto por tres variaciones atípicas presentes en los meses de agosto y setiembre. (ii) para el caso de los PCBs-dl, se observa que existe una tendencia a una reducción muy leve de las concentraciones a lo largo del periodo de análisis. Además, se observa un bajo grado de oscilaciones, con valores constantes, excepto por cuatro variaciones atípicas presentes en los meses de julio, agosto y setiembre. (iii) para el caso de los PCDDs y PCDFs + PCBs-dl, se observa, de igual manera, que existe una tendencia a una reducción muy leve de las concentraciones a lo largo del periodo de análisis. Además, se observa un bajo grado de oscilaciones, con valores constantes, excepto por seis variaciones atípicas presentes en los meses de julio, agosto y setiembre. Finalmente, (iv) para el caso de los PCBs marcadores, se observa que existe una tendencia a un incremento muy leve de las concentraciones a lo largo del periodo de análisis. Además, se observa un alto grado de oscilaciones de las concentraciones de cada congénere, con picos distribuidos durante el periodo de análisis.

Figura 44. Serie de tiempo de concentraciones de PCDDs, PCDFs, PCBs similares y no similares a las dioxinas en muestras por fecha de captura



B. Determinación de valores atípicos

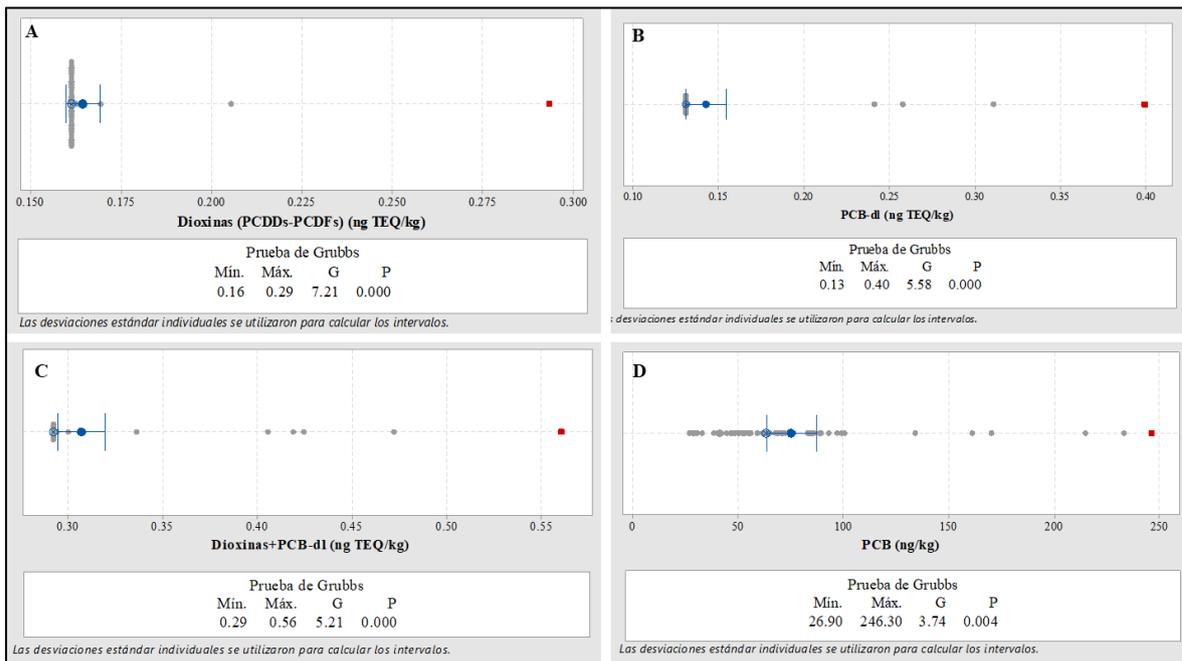
Se realizó el análisis de determinación de valores atípico de los resultados de concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa con el objetivo de determinar casos en los cuales las concentraciones presenten resultados anormales y se priorice su análisis.

Se aplicó la prueba Grubbs bilateral, prueba que evalúa una muestra para la determinación de valores atípicos de a través de la aplicación de un estadístico que usa la diferencia entre cada valor y la media muestrales y la relación de la diferencia con el estimador de la desviación estándar:

$$(Q_l = \frac{(x_p - \bar{x})}{s}; Q_l = \frac{(\bar{x} - x_p)}{s}).$$

La figura 45 muestra cuatro graficas de dispersión resultantes de la aplicación de la prueba de Grubbs en el software MiniTab 17 para los resultados de dioxinas, dioxinas + PCBs-dl, PCBs-dl y PCBs non-dl.

Figura 45. Graficas de dispersión para la evaluación de valores atípicos (prueba de grubbs)



Las pruebas arrojaron un valor atípico para cada uno de los grupos. En la tabla 32 se muestra un extracto de la información principal sobre estos cuatro casos en donde las muestras mantenían concentraciones atípicas frente al resto de resultados.

Tabla 32. Datos de los de las muestras con valores atípicos

	Empresa y producción				Pesca			Liquido de gobierno			
	Div.	Dpto.	Fecha de prod.	Presentación	Lugar	Zona de Pesca	Fecha de pesca	Tipo	M.P	Fecha de recep.	
Dioxinas (PCDDs-PCDFs)	Cent.	Ancash	30/08/2016	1/2 Lb Tuna A/F	Filete	Chimbote	87.1.13	30/08/2016	Aceite vegetal	Soya	29/08/2016
Dioxinas+ PCB-dl	Cent.	Ancash	13/08/2016	1/2 Lb Tuna A/F	Filete	Leones - Coscomba	87.1.13	13/08/2016	Aceite vegetal	Soya	7/07/2016
PCB-dl	Cent.	Ancash	13/08/2016	1/2 Lb Tuna A/F	Filete	Leones - Coscomba	87.1.13	13/08/2016	Aceite vegetal	Soya	7/07/2016
PCB	Cent.	Ancash	10/11/2016	1 lb Tall A/F	Entero	Chimbote	87.1.14	10/11/2016	Aceite vegetal	Palma	22/09/2016

C. Perfil de congéneres

Asimismo, se determinó el perfil de congéneres de cada uno de los 4 grupos de contaminantes, a través de un análisis de incidencia porcentual de las concentraciones de cada congénere para cada grupo. El objetivo de determinar estos perfiles es conocer cuáles son los congéneres más abundantes en las muestras para evaluar cuales es el posible origen de estos, ya que algunos de estos congéneres presentan características particulares a tomar en cuenta.

Inicialmente, se realizó un recuento del número de muestras que contenían cada uno de los congéneres analizados. Se determinó que la presencia de estos contaminantes se basaría en aquellos congéneres que fueron cuantificados durante el análisis de laboratorio, es decir que las concentraciones en muestra de cada congénere fueron mayores que los límites de cuantificación del método. En la tabla 33 se muestran los resultados mencionados como porcentajes de congéneres cuantificados por muestra. Se observa de manera general que para los PCDDs los congéneres con mayor porcentaje de cuantificación fueron los de mayor nivel de cloración (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OctaCDD); para el caso de los PCDFs, de igual forma las moléculas de mayor nivel de cloración fueron las más cuantificadas (1,2,3,4,7,8,9-HpCDF y OCDF); para el caso de los PCBs-dl el congénere cuantificados en el mayor número de muestras fue el PCB 118; y finalmente, para el caso de los PCBs marcadores se observa una distribución equitativa entre la abundancia de cada congénere analizado, destacando el PCB 153.

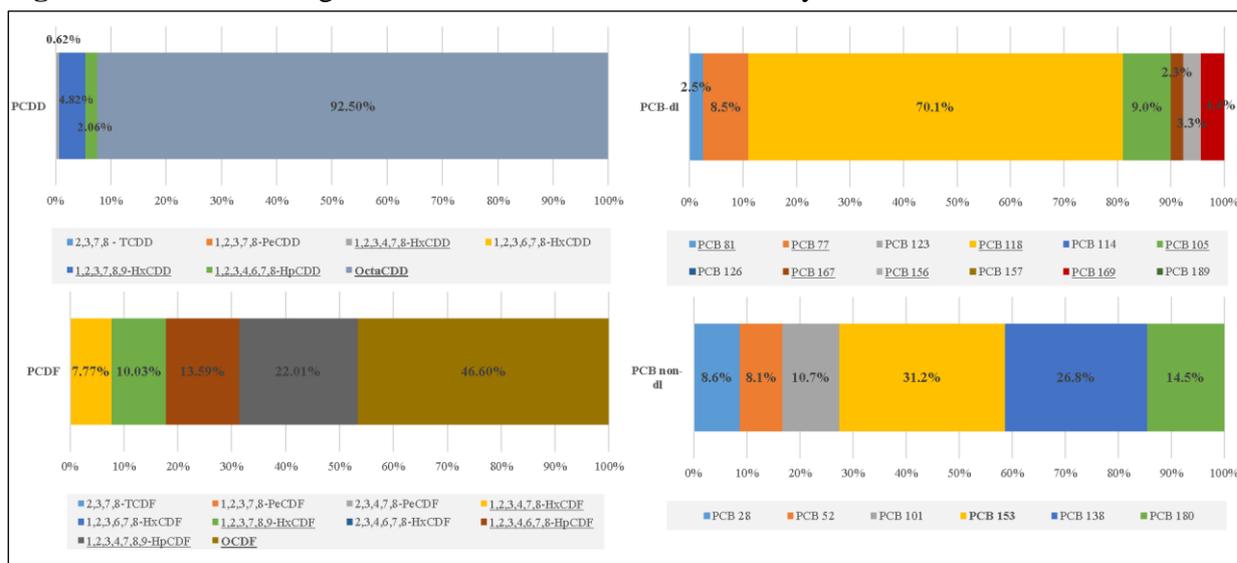
Tabla 33. Congéneres de PCDDs, PCDFs y PCBs que fueron cuantificados

Congéneres de PCDDs					Congéneres de PCDFs				
Congéneres	LC	n	%	Congéneres	LC	n	%		
2,3,7,8 - TCDD	0.03	0	0.00%	2,3,7,8-TCDF	0.03	0	0.00%		
1,2,3,7,8-PeCDD	0.03	0	0.00%	1,2,3,7,8-PeCDF	0.07	0	0.00%		
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	1	1.67%	2,3,4,7,8-PeCDF	0.07	0	0.00%		
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0	0.00%	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	1	1.67%		
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1	1.67%	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0	0.00%		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.1	2	3.33%	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	1	1.67%		
OctaCDD	0.3	8	13.33%	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0	0.00%		
				1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.2	1	1.67%		
				1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.2	2	3.33%		
				OCDF	0.2	2	3.33%		

Congéneres de PCBs-dl					Congéneres de PCBs non-dl				
Congéneres	LC	n	%	Congéneres	LC	n	%		
PCB 81	1.00	2	3.33%	PCB 28	3.00	58	96.67%		
PCB 77	1.00	7	11.67%	PCB 52	3.00	54	90.00%		
PCB 123	3.00	0	0.00%	PCB 101	3.00	54	90.00%		
PCB 118	3.00	50	83.33%	PCB 153	3.00	60	100.00%		
PCB 114	3.00	0	0.00%	PCB 138	3.00	59	98.33%		
PCB 105	3.00	11	18.33%	PCB.180	3.00	56	93.33%		
PCB 126	1.00	0	0.00%						
PCB 167	3.00	3	5.00%						
PCB 156	3.00	5	8.33%						
PCB 157	3.00	0	0.00%						
PCB 169	1.00	4	6.67%						
PCB 189	3.00	0	0.00%						

Asimismo, se realizó una determinación del porcentaje de concentración de cada uno de los congéneres de PCDD/PCDF, PCBs-dl, PCDD/PCDF/PCBs-dl y PCBs non-dl para la determinación del perfil de congéneres identificados en la muestra. La figura 46 muestra el perfil de congéneres general de dioxinas y PCBs identificados en las muestras. En los gráficos de barra se muestra el porcentaje de abundancia respecto a todos los congéneres del grupo.

Figura 46. Perfil de congéneres de PCDDs, PCDFs, PCBs dl y non dl en conserva de caballa



Se observa que en el perfil general los congéneres más abundantes para las PCDDs fue el OCDD con un 92.5%; para los PCDFs fue el OCDF con un 46.6%; para los PCBs-dl fue el PCB 118 con un 70.1%; y para el caso de los PCBs non-dl fue el PCB 153, con un 31.2%. En los diagramas las barras solo expresan el porcentaje de abundancia de los congéneres cuantificados en los análisis, en este sentido, en las leyendas de cada diagrama se ha resaltado los congéneres cuantificados.

En las figuras 47 y 48 se muestra el resultado del análisis realizado para determinar el perfil de congéneres de los 35 congéneres analizados en los 4 grupos de COPs en dos de los cluster de datos: Zonas de pesca (figura 47) y Divisiones nacionales (figura 48). Se evidencio que no todos los congéneres no fueron determinados durante por los ensayos de laboratorio, puesto que su concentración es encuentra por debajo de los límites de detección de los métodos. Cabe precisar que los límites de detección logrados con este método en específico son extremadamente bajos, es decir la sensibilidad del método es muy alta, por lo que en el caso de los congéneres que no fueron detectados, sus concentraciones son tan bajas que son despreciables y no fueron considerados en el análisis porcentual.

Figura 47. Perfil de congéneres de PCDDs, PCDFs, PCBs dl y non dl en muestras por zonas FAO de pesca.

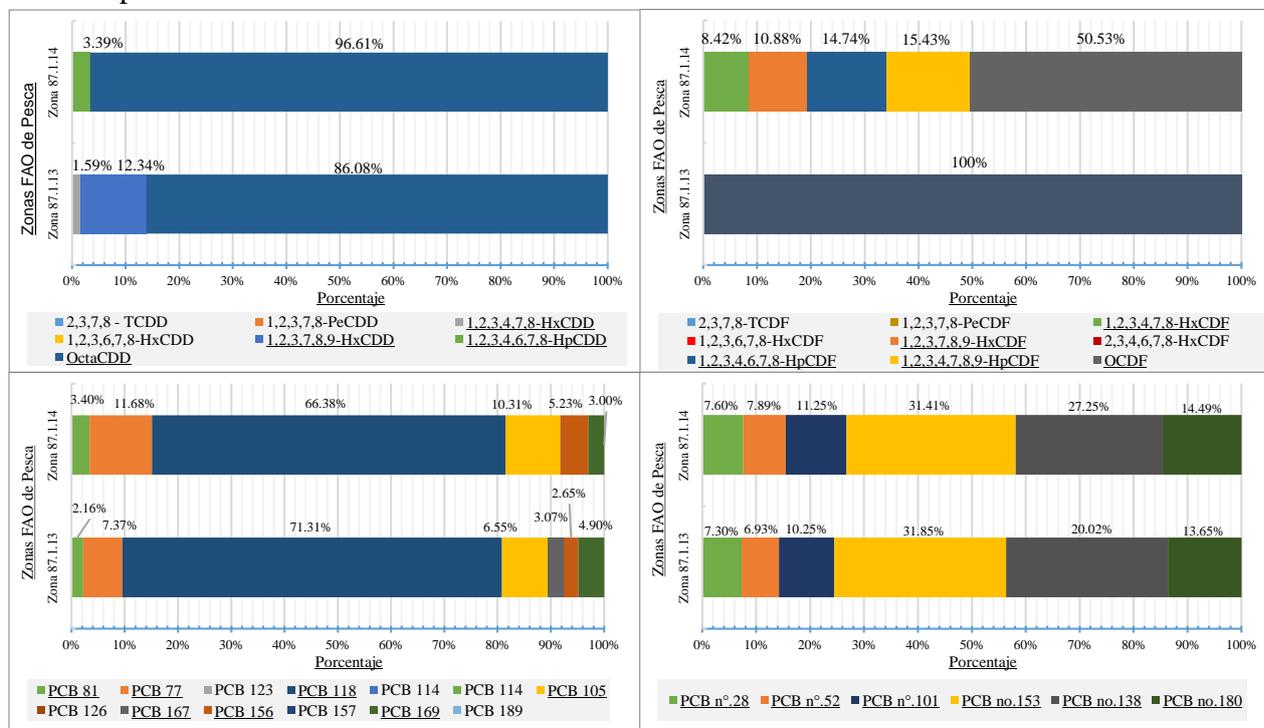
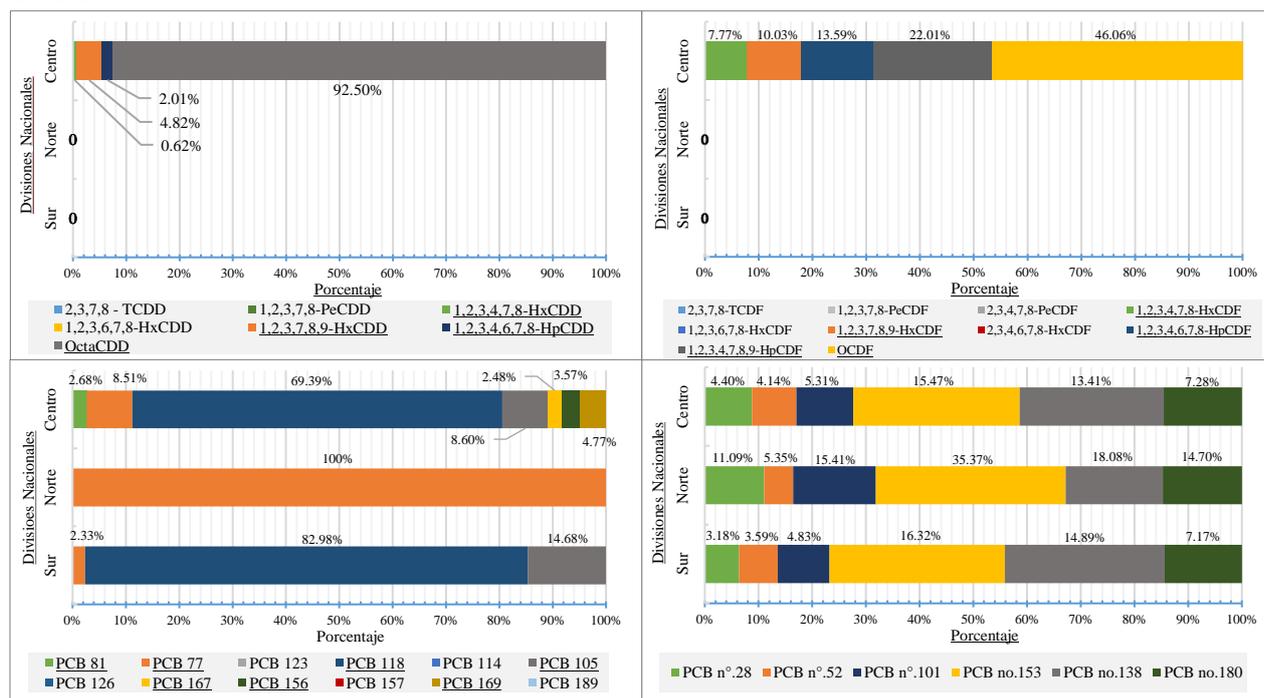


Figura 48. Perfil de congéneres de PCDDs, PCDFs, PCBs dl y non dl en muestras por Divisiones nacionales.



Estos resultados muestran:

- PCDDs (cuadrante superior izquierdo):** fueron detectadas por el ensayo 4 de los 7 congéneres analizados siendo estos *1,2,3,4,7,8-HxCDD*; *1,2,3,7,8,9-HxCDD*; *1,2,3,4,6,7,8-HpCDD* y *OctaCDD*, todos de pesos molecular alto y nivel de cloración alto (configuraciones de 6 a 8 átomos de cloro). El congénere más abundante fue el *OctaCDD* con un 96.61% y 86.08% en la zona de pesca 87.1.14 y 87.1.13 respectivamente; y un 92.50% en la División Centro.
- PCDFs (cuadrante superior derecho):** fueron detectadas por el ensayo 5 de los 10 congéneres analizados siendo estos *1,2,3,4,7,8-HxCDF*; *1,2,3,7,8,9-HxCDF*; *1,2,3,4,6,7,8-HpCDF*; *1,2,3,4,7,8,9-HpCDF* y *OctaCDDF*. De igual manera que en el caso anterior de las PCDFs, todos los congéneres detectados de pesos molecular alto y nivel de cloración alto (configuraciones de 6 a 8 átomos de cloro). El congénere más abundante fue el *OctaCDDF* con un 50,53% y 100% en la zona de pesca 87.1.14 y 87.1.13 respectivamente; y un 46.06% en la División Centro.
- PCBs dl (cuadrante inferior izquierdo):** fueron detectadas por el ensayo 7 de los 12 congéneres analizados siendo estos *PCB 81*; *PCB 77*; *PCB 118*; *PCB 105*, *PCB 167*, *PCB 156* y *PCB 169*. La distribución de los congéneres detectados respecto de pesos moleculares

fue variable, al igual que respecto a los niveles de cloración. El congénere más abundante fue el *PCB 118* con un 66.38% y 71.31% en la zona de pesca 87.1.14 y 87.1.13 respectivamente; y un 69.39% y 82.98% en la División Centro y Sur, respectivamente.

- PCBs non dl (cuadrante inferior derecho): fueron detectadas por el ensayo 6 de los 6 congéneres analizados, siendo estos el PCB 28; PCB 52; PCB 101; PCB 153, PCB 138 y PCB 180. La distribución de los congéneres detectados respecto a los pesos moleculares fue variable, al igual que a los niveles de cloración. El congénere más abundante fue el PCB 153 con un 31.41% y 31.85% en la zona de pesca 87.1.14 y 87.1.13 respectivamente; y un 15.47%, 33.37% y 16.32% en las Divisiones Centro, Norte y Sur, respectivamente.

Asimismo, con el objetivo de determinar si existía alguna correlación significativa entre las concentraciones resultantes de dioxinas y PCBs y sus congéneres, se desarrollaron análisis de elementos de los datos incluyendo los 32 congéneres analizados y los resultados de sumatorias de PCDDs, PCDFs, PCBs-dl y PCBs non-dl, sin embargo, considerando los porcentajes de cuantificación por congénere presentados anteriormente, solo se incluyó en el análisis a los congéneres de PCBs y sus sumatorias. Tabla 34 muestra la matriz de correlación entre los congéneres descritos, en donde se observa diferentes valores de correlación de Pearson para cada comparación. Se muestran resaltados los casos en que los niveles de correlación son significativos (>0.9), resultado 5 casos importantes, de los cuales fueron descartados el PCB-tot v.s. CB 118 y el CB 153 v.s. CB 105.

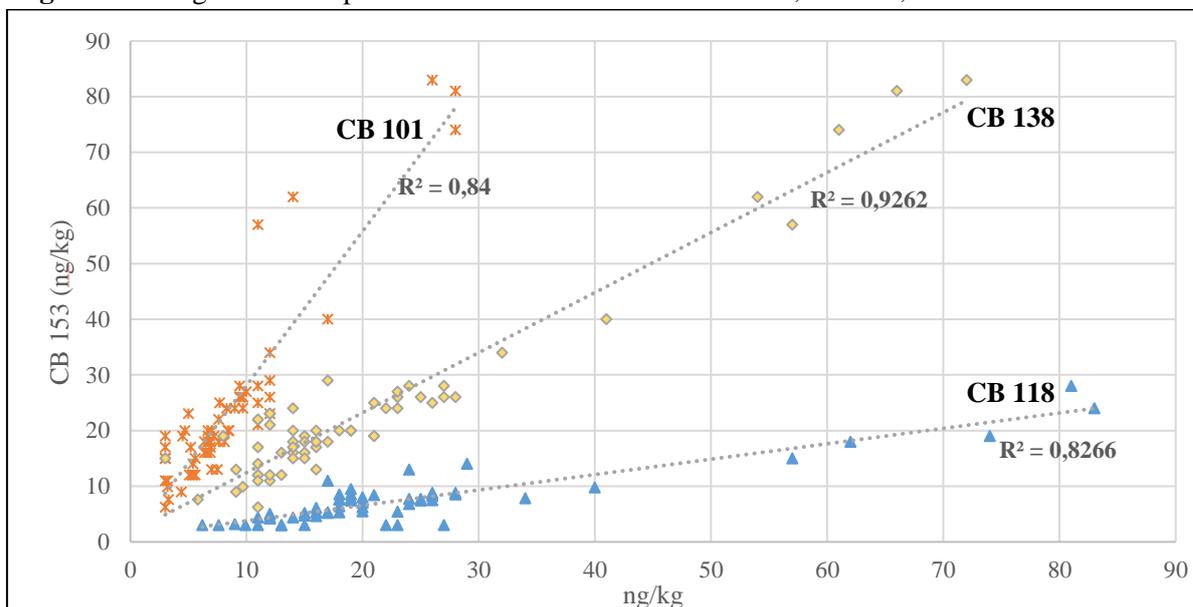
Tabla 34. Matriz de correlación de Pearson de concentraciones resultados de congéneres de PCBs

	CB 77	CB 81	CB 105	CB 118	CB 156	CB 167	CB 169	PCBdl tot	CB 28	CB 52	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180
CB 81	0.764													
CB 105	-0.101	-0.059												
CB 118	0.121	0.135	0.82											
CB 156	0.482	0.296	0.166	0.38										
CB 167	0.597	0.825	0.084	0.358	0.161									
CB 169	0.716	0.784	-0.084	0.029	0.175	0.662								
CB 28	-0.016	-0.016	0.254	0.212	-0.029	0.009	0.048	0.16						
CB 52	-0.008	0.008	0.704	0.773	0.174	0.224	-0.073	0.555	0.512					
CB 101	-0.025	0.002	0.829	0.826	0.253	0.203	-0.093	0.596	0.341	0.832				
CB 153	-0.011	-0.012	0.909	0.909	0.294	0.179	-0.062	0.663	0.288	0.771	0.917			
CB 138	-0.126	-0.073	0.875	0.859	0.256	0.093	-0.123	0.569	0.219	0.694	0.879	0.962		
CB 180	0.411	0.387	0.712	0.831	0.409	0.483	0.278	0.859	0.166	0.589	0.731	0.831	0.786	
PCB tot	0.021	0.038	0.891	0.908	0.297	0.216	-0.026	0.686	-	-	-	-	-	-

Tal como se observa en el cuadro anterior, las correlaciones más importantes incluyeron en todos los casos al CB 153 v.s. los PCBs non-dl CB 101, 138 y al PCB-dl 118. La figura 49

muestra un diagrama de dispersión donde se aprecia esta alta correlación entre los congéneres mencionados.

Figura 49. Diagrama de dispersión de niveles CB 153 v.s. CB118, CB 138, CB 101



4.1.3. Resultados de estadística inferencial

En la presente sección, los datos numéricos muestrales anteriormente presentados serán utilizados para generación de estadísticos, con los que se realizará, aplicando pruebas estadísticas inferenciales, estimaciones o contrastes poblacionales, con el objetivo de generar conclusiones para la población no observada en su totalidad.

A. Cálculo de estimadores poblacionales

Considerando que las pruebas de normalidad realizadas a los datos, en secciones anteriores de esta tesis, muestran que los datos no presentan una distribución normal, las pruebas estadísticas inferenciales a aplicar deberían de ser no paramétricas. Sin embargo, en esta sección, contemplando que los datos fallan en el supuesto de normalidad, pero la muestra tiene tamaño suficientemente grande ($n=60$) entonces, aplicando el Teorema Central del Límite, se utilizarán tests de estimación poblacional y de estimación por intervalo de confianza basados en la distribución normal. En la tabla 35, se presentan los resultados del cálculo de estimadores para la media y mediana poblacional, varianza poblacional estimada, el error de estimación y los intervalos de confianza para la media y mediana poblacional para las concentraciones de dioxinas (PCDDs-PCDFs), PCBs similares a las dioxinas (PCBs-dl), la sumatoria de Dioxinas

+ PCBs-dl y PCBs no similares a las dioxinas (PCBs), expresadas en ng TEQ/kg de muestra y ng /kg de muestra, de acuerdo a tabla; considerando un nivel de confianza del 0.90%.

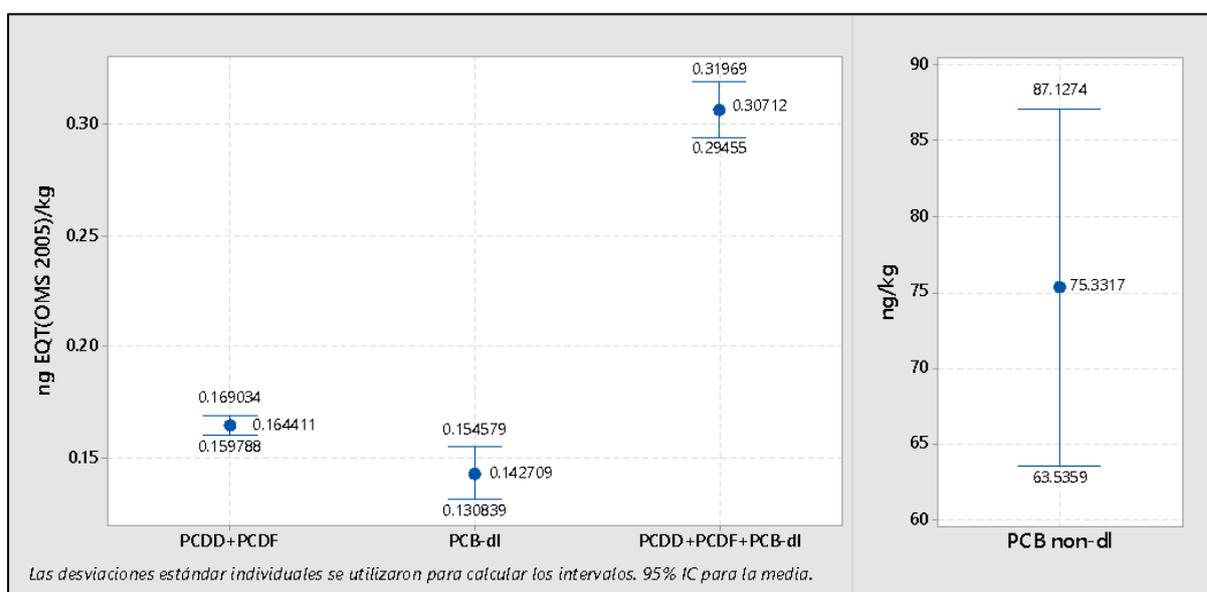
Tabla 35. Resultados de estimadores poblacionales para dioxinas y PCBs

Compuesto	n (lotes)	N (lotes)	Lim.	Est. Media	Est. Mediana	Est. Var.	e*	IC* Media
Dioxinas (ng TEQ/kg)	60	1870	Inf.	0.0039	0	0.0004	0.0330	0.00357-0.00437
			Sup.	0.1644	0.1613	0.0179	0.0003	0.15979-0.1690
PCBs-dl (ng TEQ/kg)	60	1870	Inf.	0.0137	0.00022	0.0027	0.0863	0.01098-0.01644
			Sup.	0.1427	0.1313	0.0459	0.0021	0.13084-0.15458
Dioxinas+ PCBs-dl (ng TEQ/kg)	60	1870	Inf.	0.0177	0.00024	0.0031	0.0910	0.01465-0.02073
			Sup.	0.3071	0.2925	0.0487	0.0024	0.2946-0.3197
PCBs (ng/kg)	60	1870	-	75.33	63.3	45.66	2085.03	41.698-108.9624

* Calculado con un 0.95 nivel de confianza

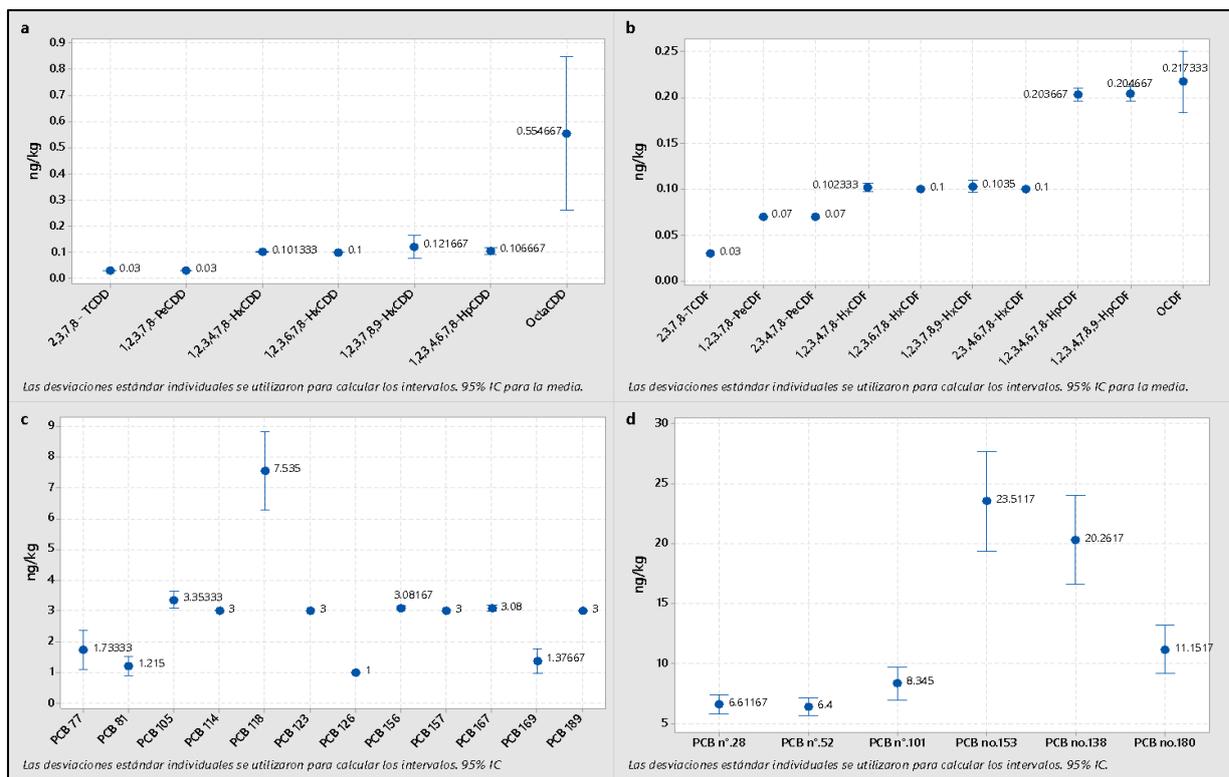
De igual forma estos resultados son esquematizados en los diagramas de intervalos presentados en la figura 50, en los cuales se muestra las estimaciones de concentración de de PCDD+PCDF, PCB-dl, PCDD+PCDF+PCB-dl y PCB non-dl en conservas de caballa peruana, utilizando los resultados de límite superior.

Figura 50. Diagrama de intervalos de las estimaciones de concentración de PCDD+PCDF, PCB-dl, PCDD+PCDF+PCB-dl y PCB non-dl en conservas de caballa peruana (límite superior)



Asimismo, en la figura 51 se muestran las estimaciones de concentración de PCDD, PCDF, PCB-dl y PCB non-dl por congéneres, utilizando los resultados de límite superior.

Figura 51. Diagrama de intervalos de las estimaciones de concentración de (a) PCDD, (b) PCDF, (c) PCB-dl y (d) PCB non-dl por congéneres (límite superior)



B. Pruebas de contraste o comparativas

En esta sección se realiza un análisis de contraste o comparativo entre los resultados de concentraciones de los contaminantes en las muestras, versus (i) los límites máximos permisibles (LMPs) establecidos en la legislación considerada: legislación nacional, la legislación de la Unión Europea y la de la Unión Económica Euroasiática; e (ii) indicadores toxicológicos.

Para el caso de las LMPs, para legislación nacional y de la Unión Europea, se utilizó los valores establecidos en el *Manual indicadores sanitarios y de inocuidad para los productos pesqueros y acuícolas para mercado nacional y de exportación* aprobado por resolución de Dirección Ejecutivo N°057-2016-SANIPES-DE del 23 de junio del 2016, el cual establece los LMPs para dioxinas y PCB's al detalle de a la tabla 36. Cabe precisar que la normativa nacional mantiene los mismos LMP establecidos por la legislación de la Unión Europea, por lo que estos valores cuentan para ambas legislaciones.

Tabla 36. Contenidos Máximos de Dioxinas y PCBs nacionales y europeos considerados para pruebas de contraste

N°	Producto alimenticio	Contenido maximo		
		Dioxinas	Dioxinas + PCB-dl	PCBs (marcadores)
1	Conserva de caballa	3,5 pg TEQ /g peso en fresco	6,5 pg TEQ /g peso en fresco	75 ng/g peso en fresco

Asimismo, para el caso de la Unión Económica Euroasiática (UEE), se utilizó la normativa *Decisión de la Comisión Económica Euroasiática N° 880*, en la cual en el anexo No. 3, *Requisitos de inocuidad para productos alimenticios; Tabla 3, Peces, especies acuáticas y los productos producidos*, se establece los requisitos sanitarios para este tipo de alimentos, en donde se determinan los valores máximos para Dioxinas y PCBs (Véase tabla continua).

Tabla 37. Contenidos Máximos de Dioxinas y PCBs de la UEE considerados para pruebas de contraste

Indicador	LMP (mg/kg)	Productos
Dioxinas	0.000004	Todo tipo productos hidrobiológicos y de mamíferos acuáticos, incluyendo alimentos secos.
PCBs	2.0	Todo tipo productos hidrobiológicos (exceptuando hígado de pescado y aceite de pescado) y carne de mamíferos acuáticos, incluyendo alimentos secos.

Para el caso de los índices toxicológicos, se utilizará los valores de NOEL, LOAEL y dosis referenciales (RfD) establecidas por el Comité mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) para PCDDs-PCDFs-PCBs dl. Tabla 38 muestra dichos valores.

Tabla 38. Índices toxicológicos considerados para pruebas de contraste

Índice Toxicológico	Valor
Nivel inferior en que se observa efectos adversos LOAEL (Lowest observed adverse effect level)	25 ng/kg bw
Nivel máximo en que no se observa efectos NOEL (No Observed Effect Level)	12.5 ng/kg bw
Ingesta mensual tolerables provisional PTMI (provisional tolerable monthly intake)	70 pg/kg bw/month

Para la realización la prueba de contraste mencionado se realizarán dos tipos de pruebas: (i) pruebas de hipótesis y (ii) análisis gráficos:

i) Pruebas de hipótesis

Considerando que las pruebas de normalidad y de simetría aplicadas a los datos muestrales que se presentaron anteriormente en la presente tesis, resultaron que los datos no presentan una distribución normal ni simétrica, se determinó utilizar *la prueba de signos*, una prueba estadística no paramétrica de prueba hipótesis a partir de la mediana, basada en una distribución Binomial con probabilidad de éxito $p=1/2$, que solo requiere el cumplimiento un

supuesto de independencia de los datos. Tomando el valor-p como estadístico determinante, la hipótesis nula será rechazada si es que el valor del valore-p es menor que el valor del alfa.

Cumplimiento de niveles máximos en alimentos

En primer lugar, se realizó una prueba de hipótesis sobre las concentraciones de contaminantes encontradas en muestras, versus los LMPs considerados para análisis (para este caso solo europeos por ser los más estrictos), con el objetivo de determinar si los resultados se encuentran por debajo de estos LMPs, cumpliendo así las exigencias normativas establecidas para estos alimentos. Se utilizó el software estadístico Minitab 17 para la realización de las pruebas de hipótesis (prueba de signos) para concentraciones de (a) dioxinas v.s. LMPs europeos y nacionales para dioxinas; (b) dioxinas + PCBs-dl v.s. LMPs europeos y nacionales para dioxinas + PCBs-dl y (c) PCBs marcadores v.s. LMPs europeos y nacionales PCBs marcadores.

a) Dioxinas v.s. LMPs europeos y nacionales

Planteamiento

H₀: estimador de la mediana poblacional para dioxinas en ng TEQ/kg = 3,5 ng TEQ/kg (LMP nacional y europeo)

H_a: estimador de la mediana poblacional para dioxinas en ng TEQ/kg < 3,5 ng TEQ/kg (LMP nacional y europeo)

Resultado

Prueba de signos para mediana: Dioxinas

Prueba del signo de la mediana = 3.500 ng TEQ/kg vs. < 3.500 ng TEQ/kg (objetivo)

	N	Debajo	Igual	Arriba	Valor p	Mediana
Dioxinas	60	60	0	0	0.0000	0.1613

Interpretación

Dado que el valor del valor p obtenido (p-value= 0.000) en los resultados es menor que el valor alfa (α=0.1), se rechaza la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente que, con un nivel de confianza del 0.9, la mediana de las concentraciones de dioxinas en conservas de caballa analizadas se encuentra por debajo del LMP nacional y europeo.

b) Dioxinas + PCBs-dl v.s. LMPs europeos y nacionales

Planteamiento

H₀: estimador de la mediana poblacional para dioxinas + PCBs-dl en ng TEQ/kg = 6,5 ng TEQ/kg (LMP nacional y europeo)

H_a: estimador de la mediana poblacional para dioxinas + PCBs-dl en ng TEQ/kg < 6,5 ng TEQ/kg (LMP nacional y europeo)

Resultado

Prueba de signos para mediana: Dioxinas + PCBs-dl

Prueba del signo de la mediana = 6.500 ng TEQ/kg vs. < 6.500 ng TEQ/kg (objetivo)

	N	Debajo	Igual	Arriba	Valor p	Mediana
Dioxinas	60	60	0	0	0.0000	0.2926

Interpretación

Dado que el valor del valor p obtenido (p-value= 0.000) en los resultados es menor que el valor alfa ($\alpha=0.1$), se rechaza la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente que, con un nivel de confianza del 0.9, la mediana de las concentraciones de dioxinas + PCBs-dl en conservas de caballa analizadas se encuentran por debajo del LMP nacional y europeo.

c) PCBs marcadores v.s. LMPs europeos y nacionales

Planteamiento

H₀: estimador de la mediana poblacional para PCBs marcadores ng/kg = 75000 ng/kg (LMP nacional y europeo)

H_a: estimador de la mediana poblacional para PCBs marcadores ng/kg < 75000 ng/kg (LMP nacional y europeo)

Resultado

Prueba de signos para mediana: PCBs marcadores

Prueba del signo de la mediana = 75000 ng/kg vs. < 75000 ng TEQ/kg (objetivo)

	N	Debajo	Igual	Arriba	Valor p	Mediana
Dioxinas	60	60	0	0	0.0000	66.25

Interpretación

Dado que el valor del valor p obtenido (p-value= 0.000) en los resultados es menor que el valor alfa ($\alpha=0.1$), se rechaza la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente que, con un nivel de confianza del 0.9, la mediana de las concentraciones de PCBs marcadores en conservas de caballa analizadas se encuentran por debajo del LMP nacional y europeo.

Cumplimiento de recomendaciones de ingesta

Asimismo, con el objetivo de determinar si las concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa cumplen con las recomendaciones de ingesta máxima establecida por la OMS/FAO, se realiza la prueba de hipótesis para la comprobación estadística de que la mediana de las concentraciones se encuentran por debajo de la recomendación. Se tomó como objetivo para la prueba de hipótesis el índice toxicológico de Ingesta mensual tolerables provisional (PTMI) de 70 pg/kg bw/month y se consideró como porción de alimento el contenido neto de una conserva de 170 gramos.

Para el caso del PTMI, para efectos de facilitar la comparación y la expresión de los resultados, se realizaron los cálculos para transformar el valor de ingesta mensual tolerable a ingesta diaria tolerable (IDT) en nanogramos, resultando un valor de 0.0023 ng/kg bw /día. Asimismo, tomando como referencia lo reportado por Alvarez (2011) para los promedios de pesos y tallas por edad de peruanos, se utiliza un promedio de 60 kilogramos de peso corporal para una persona adulta para el cálculo, obteniéndose un valor aproximado de 0.14 ng TEQ/día para dioxinas (PCDDs/PCDFs) y PCBs similares a las dioxinas (PCB-dl).

Se utilizaron los valores reportados para Dioxinas + PCBs-dl en el “nivel superior” para garantizar rigurosidad en la prueba de contraste. Los resultados obtenidos expresados en ng TEQ/ kg de muestra fueron convertidos a los valores de la concentración que corresponden a una porción de 170 gramos de alimento para cada muestra.

Se procedió de la misma manera que en las anteriores pruebas de hipótesis. Se muestran los resultados a continuación:

Planteamiento

H_0 : estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en porción de alimento (170 g) = 0.14 ng TEQ/día (estimación de IDT para un adulto de 60kg)

H_a : estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en porción de alimento (170 g) < 0.14 ng TEQ/día (estimación de IDT para un adulto de 60kg)

Resultado

Prueba de signos para mediana: Dioxinas + PCBs-dl en porción de alimento

Prueba del signo de la mediana = 0.0140 ng/día vs. < 0.0140 ng/día (objetivo)

	N	Debajo	Igual	Arriba	Valor p	Mediana
Dioxinas	60	60	0	0	0.0000	0.04973

Interpretación

Dado que el valor del valor p obtenido (p-value= 0.000) en los resultados es menor que el valor alfa ($\alpha=0.1$), se rechaza la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente que, con un nivel de confianza del 0.9, la mediana de las concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en una porción de 170 gramaos (una lata) de conserva de caballa se encuentra por debajo del valor recomendado de ingesta diaria tolerable aproximada.

Comparaciones de resultados por variables

Finalmente, se realizaron pruebas de comparación de medias de centralidad sobre los resultados obtenidos por zona de pesca para evaluar si existe diferencias significativas entre los resultados de cada zona, determinando que la zona de donde proviene la materia prima de las conservas es un factor determinante en las concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa. Para el análisis de la procedencia de la materia prima se utilizó la zonificación planteada por la FAO que se ha mostrado anteriormente, teniendo materia prima proveniente de la zona FAO de pesca No. 87.1.13 (norteña) y la No. 87.1.14 (central).

Considerando el tamaño de las muestras y la distribución que presentan los resultados, se escogió aplicar la prueba estadística de U (o W) Mann-Whitney, una prueba de hipótesis para datos no paramétricos e independientes que permite determinar si las medianas de grupos diferentes difieren significativamente, trabajando con rangos de orden para cada dato de manera individual y los tamaños muestrales. Se utilizó el software estadístico Minitab 17 para la realización de la prueba. Tomando el valor-p como estadístico determinante, la hipótesis nula será rechazada si es que el valor del valor-p es menor que el valor del alfa. A continuación, se presentan los resultados:

a) Dioxinas

Planteamiento

H_0 : estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 = estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.14

H_a : estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 \neq estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.14

Resultado

Prueba de Mann-Whitney e IC: D13; D14

	N	Mediana
D13	48	0.16125
D14	12	0.16125

La estimación del punto para $\eta_1 - \eta_2$ es -0.00000

90.2 El porcentaje IC para $\eta_1 - \eta_2$ es (-0.00039;-0.00000). $W = 1374.5$

Prueba de $\eta_1 = \eta_2$ vs. $\eta_1 \neq \eta_2$ es significativa en 0.1000 (p-value)

La prueba es significativa en 0.0113 (ajustado por empates)

Interpretación

Dado que el valor del valor p obtenido (p-value= 0.1000) en los resultados es mayor igual que el valor alfa ($\alpha=0.1$), no se rechaza la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente, con un nivel de confianza del 0.9, que no hay suficiente evidencia para determinar que existe una diferencia significativa entre las medianas de las concentraciones de dioxinas en los productos provenientes de las diferentes zonas de pesca. Se precisa que aun cuando el valor-p ajustado para empates se encuentra por debajo del valor alfa, considerando la baja potencia de la prueba, desde el punto de vista práctico, se considera que no existe una diferencia significativa.

b) PCBs-dl

Planteamiento

H_0 : estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 = estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.14

H_a : estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 \neq estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.14

Resultado

Prueba de Mann-Whitney e IC: PD13; PD14

	N	Mediana
PD13	48	0.13125
PD14	12	0.13126

La estimación del punto para $\eta_1 - \eta_2$ es -0.00003

90.2 El porcentaje IC para $\eta_1 - \eta_2$ es (-0.00012;0.00004). $W = 1435.5$

Prueba de $\eta_1 = \eta_2$ vs. $\eta_1 \neq \eta_2$ es significativa en 0.6048 (p-value)

La prueba es significativa en 0.6044 (ajustado por empates)

Interpretación

Dado que el valor del valor p obtenido (p-value= 0.6048) en los resultados es mayor que el valor alfa ($\alpha=0.1$), no se rechaza la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente, con un nivel de confianza del 0.9, que no hay suficiente evidencia para determinar que existe una diferencia significativa entre las medianas de las concentraciones de PCBs-dl en los productos provenientes de las diferentes zonas de pesca.

c) Dioxinas + PCBs-dl

Planteamiento

H_0 : estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 = estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.14

H_a: estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 \neq estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.14

Resultado

Prueba de Mann-Whitney e IC: DP13; DP14

	N	Mediana
DP13	48	0.29251
DP14	12	0.29271

La estimación del punto para $\eta_1 - \eta_2$ es -0.00008

90.2 El porcentaje IC para $\eta_1 - \eta_2$ es (-0.00050;0.00005). W = 1415.5

Prueba de $\eta_1 = \eta_2$ vs. $\eta_1 \neq \eta_2$ es significativa en 0.3750 (p-value)

La prueba es significativa en 0.3746 (ajustado por empates)

Interpretación

Dado que el valor del valor p obtenido (p-value= 0.3750) en los resultados es mayor que el valor alfa ($\alpha=0.1$), no se rechaza la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente, con un nivel de confianza del 0.9, que no hay suficiente evidencia para determinar que existe una diferencia significativa entre las medianas de las concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl en los productos provenientes de las diferentes zonas de pesca.

d) PCBs marcadores

Planteamiento

H₀: estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs marcadores ng /kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 = estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs marcadores ng /kg en productos de la Zona FAO 87.1.14.

H_a: estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs marcadores ng /kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 \neq estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs marcadores ng /kg en productos de la Zona FAO 87.1.14.

Resultado

Prueba de Mann-Whitney e IC: P13; P14

	N	Mediana
P13	48	63.15
P14	12	69.10

La estimación del punto para $\eta_1 - \eta_2$ es -1.65

90.2 El porcentaje IC para $\eta_1 - \eta_2$ es (-17.18;14.29). W = 1452.5

Prueba de $\eta_1 = \eta_2$ vs. $\eta_1 \neq \eta_2$ es significativa en 0.8389 (p-value)

La prueba es significativa en 0.8389 (ajustado por empates)

Interpretación

Dado que el valor del valor p obtenido ($p\text{-value} = 0.8389$) en los resultados es mayor que el valor alfa ($\alpha = 0.1$), no se rechaza la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente, con un nivel de confianza del 0.9, que no hay suficiente evidencia para determinar que existe una diferencia significativa entre las medianas de las concentraciones de PCBs marcadores en los productos provenientes de las diferentes zonas de pesca.

A manera de resumen de todas las pruebas de hipótesis realizadas en esta sección de la tesis, la tabla 39 muestra un consolidado de la principal información y resultados de dichas pruebas.

Tabla 39. Resumen de pruebas de hipótesis realizadas

No.	Variables	Hipótesis	Prueba	N.C.	Valor p	Conclusión
Cumplimiento de niveles máximos en alimentos						
1	Dioxinas v.s. LMPs europeos y nacionales	Estimador de la mediana poblacional para dioxinas en ng TEQ/kg < 3,5 ng TEQ/kg (LMP nacional y europeo)	Prueba de signos para mediana	0.9	0.000	Medina por debajo del LMP
2	Dioxinas + PCBs-dl v.s. LMPs europeos y nacionales	Estimador de la mediana poblacional para dioxinas + PCBs-dl en ng TEQ/kg < 6,5 ng TEQ/kg (LMP nacional y europeo)	Prueba de signos para mediana	0.9	0.000	Medina por debajo del LMP
3	PCBs marcadores v.s. LMPs europeos y nacionales	Estimador de la mediana poblacional para PCBs marcadores ng/kg < 75000 ng/kg (LMP nacional y europeo)	Prueba de signos para mediana	0.9	0.000	Medina por debajo del LMP
Cumplimiento de recomendaciones de ingesta						
4	Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en porción de alimento (170 g) v.s. estimación de IDT para un adulto de 60kg	Estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en porción de alimento (170 g) < 0.14 ng TEQ/día (estimación de IDT para un adulto de 60kg)	Prueba de signos para mediana	0.9	0.000	Concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl en una porción de 170 gramaos (una lata) de conserva de caballa se encuentra por debajo del valor recomendado de IDT estimado
Comparaciones de resultados por variables						
5	Dioxinas por zona de pesca	Estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 ≠ estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.14	Prueba de Mann-Whitney	0.9	0.000	No hay suficiente evidencia para determinar que existe una diferencia significativa entre las medianas
6	PCBs-dl por zona de pesca	estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 ≠ estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.14	Prueba de Mann-Whitney	0.9	0.100	No hay suficiente evidencia para determinar que existe una diferencia significativa entre las medianas
7	Dioxinas+PCBs-dl por zona de pesca	Estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 ≠ estimador de la mediana poblacional para concentraciones de Dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en productos de la Zona FAO 87.1.14	Prueba de Mann-Whitney	0.9	0.100	No hay suficiente evidencia para determinar que existe una diferencia significativa entre las medianas
8	PCBs non-dl marcadores por zona de pesca	Estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs marcadores ng /kg en productos de la Zona FAO 87.1.13 ≠ estimador de la mediana poblacional para concentraciones de PCBs marcadores ng /kg en productos de la Zona FAO 87.1.14.	Prueba de Mann-Whitney	0.9	0.100	No hay suficiente evidencia para determinar que existe una diferencia significativa entre las medianas

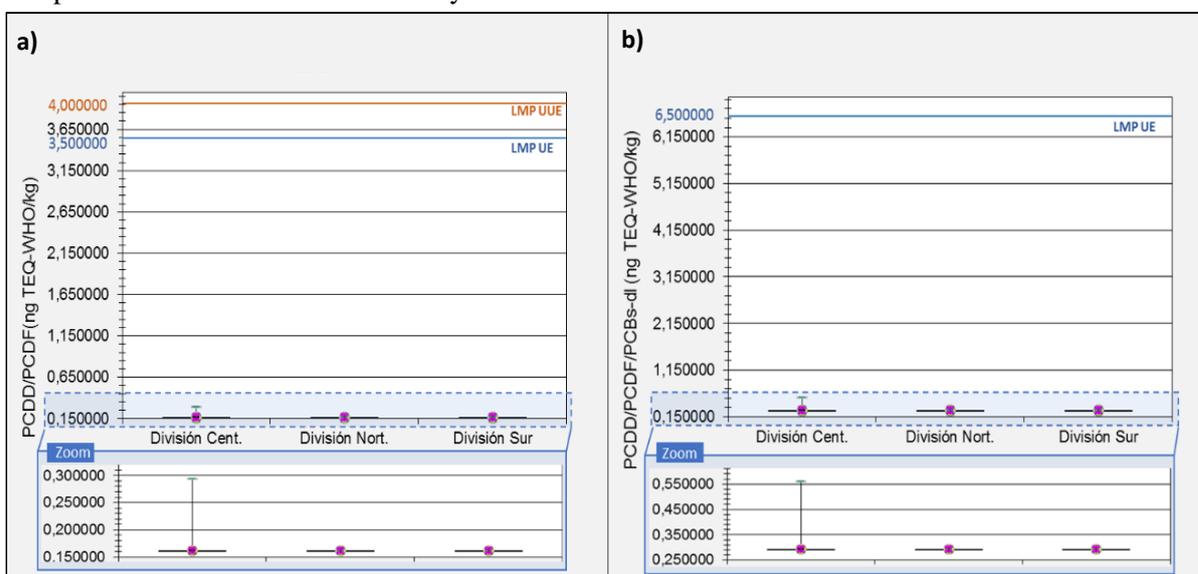
ii) Análisis gráfico

De manera complementaria a las pruebas de hipótesis realizadas, se aplicará una evaluación gráfica de las comparaciones realizadas pues permiten expresar la magnitud de las diferencias existentes de una manera más sencilla y visual.

Para el caso de comparaciones frente a los LMPs, se utilizó el diagrama de cajas para realizar la comparación, pues este tipo de diagrama considera medidas de centralidad, la media aritmética, la mediana y la distribución total de los datos. Los datos utilizados fueron los resultados de tres agrupaciones de los contaminantes: i) PCDD/PCDF, ii) PCDD/PCDF/PCBs-dl o similares a las dioxinas y iii) PCBs-non dl no similares a las dioxinas. Se optó realizar este análisis utilizando los valores de los resultados de “límite superior” (resultado en la cual se considera el límite detección) para efectos de garantizar una comparación más rigurosa.

Ta como se muestra en las figuras 48 y 49, se elaboraron diagramas de cajas con los resultados de concentraciones de los contaminantes obtenidos en las muestras y se demarcaron los límites máximos permisibles para cada tipo de grupos de contaminantes.

Figura 52. Diagramas de cajas de concentraciones de PCDD/PCDFs y PCDD/PCDF/PCBs-dl y comparación frente a LMPs de la UE y la UEE.

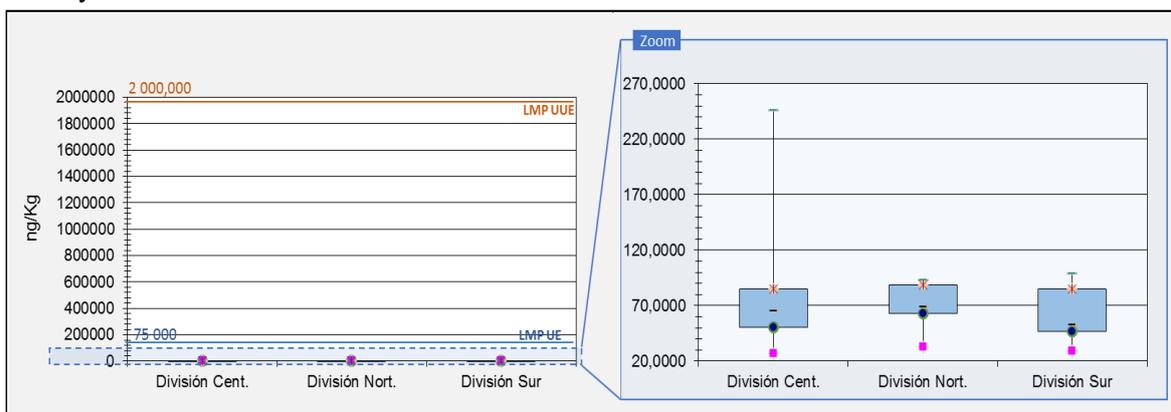


En la figura anterior se observa, en la parte inferior, la distribución de los resultados de las concentraciones de PCCD/PCDF expresadas unidades de ng TEQ-WHO₂₀₀₅/Kg para el cuadrante “a” de la figura y concentraciones de PCCD/PCDF/PCBs similares a las dioxinas expresadas unidades de ng TEQ-WHO₂₀₀₅/Kg en el cuadrante “b” de la figura.

Cabe mencionar que la diferencia entre los valores de las contracciones de los LMPs y de los resultados, generan que la expresión de los resultados del diagrama sea distorsionada minimizándola, por tal motivo se realizó un “zoom” en ambos diagramas para efectos de mejorar la visualización de los resultados. Asimismo, en la parte superior se demarcaron los límites máximos permisibles para alimentos para la Unión Económica Euroasiática (UUE) y para la Unión Europea (UE) cuyo valor coincide con el establecido en la legislación nacional, por lo que solo se demarco en el diagrama el LMP UE, en representación de ambas legislaciones.

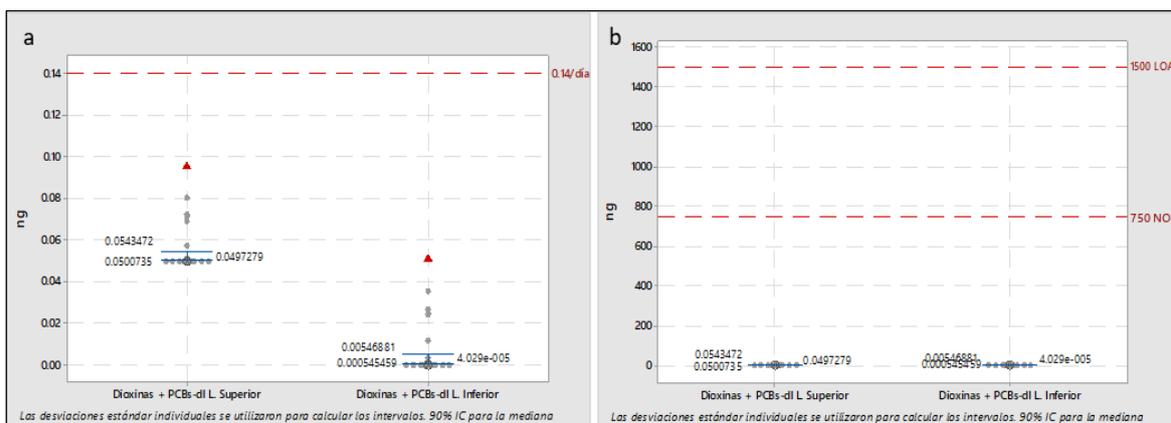
De igual forma se procedió para el caso de los PCBs no-dl o no similares a las dioxinas, elaborando un diagrama de cajas incluyendo los resultados de las muestras y los LMPs establecidos (Véase la figura 53). Nuevamente, la diferencia entre los valores establecidos por los LMPs y los resultados obtenidos, distorsionan el diagrama minimizando la expresión de los resultados. Para efectos de mejorar la visualización, se realizó un zoom.

Figura 53. Diagrama de caja de concentraciones de PCBs non-dl y comparación frente a LMPs de la UE y la UEE.



Para el caso de evaluación grafica para la comparación de los resultados de concentraciones de dioxinas + PCBs-dl en una porción de conserva de caballa de 170 gramos frente a indicadores toxicológicos, fueron utilizados los índices mencionados en la tabla 38, siendo esto el NOEL y LOAEL para dioxinas + PCBs-dl. Además, se utilizó el valor de ingesta diaria admisible aproximada calculada previamente para la prueba de hipótesis, siendo el valor de 0.014 ng/día para una persona adulta de 60 kg. Los valores para el NOEL y LOAEL fueron calculados en base al peso promedio de 60 kg, dando como resultado dosis de 750 ng y 1500 ng de manera correspondiente. Finalmente se elaboró un diagrama de intervalos en el software estadístico Minitab 17, dando como resultado el siguiente diagrama:

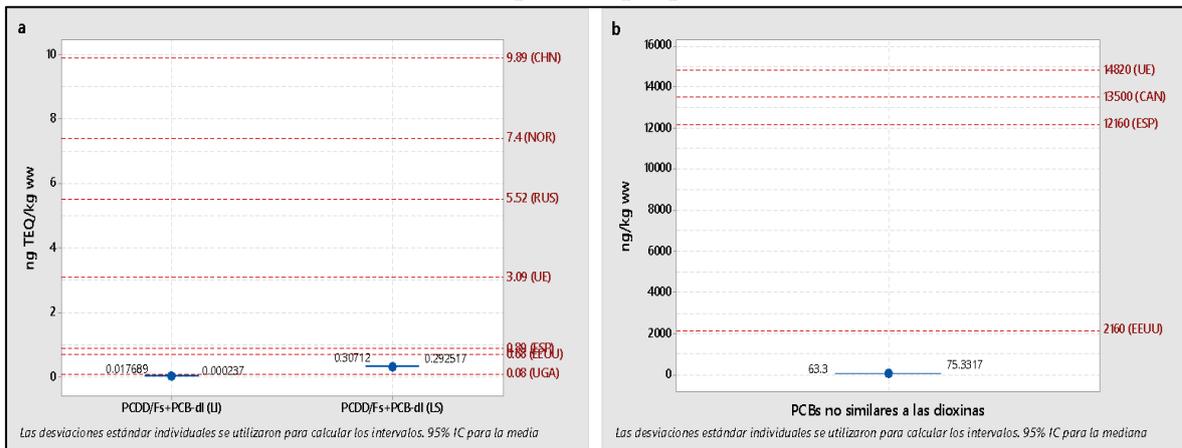
Figura 54. Diagrama de intervalos de concentraciones de dioxinas + PCBs-dl por porción, frente a índices toxicológicos. a) Ingesta diaria admisible aprox. b) NOEL y LOAEL



En el cuadrante “a” del grafico anterior se muestra la dispersión de los resultados de concentraciones de dioxinas + PCBs-dl para porciones de 170 gramos de conserva de caballa. Se presentan resultados de “límite superior” (izquierda) y “límite inferior” (derecha). Se resaltaron los valores a típicos superiores para ambos casos. Se observa que todos los resultados, considerando también los intervalos calculados, se encuentran por debajo del valor recomendado de 0.14 ng TEQ para ambos tipos de resultados. De igual manera, se presentan la comparación de dichos resultados frente a los valores de NOEL (750 ng TEQ) y LOAEL (1500 ng TEQ) para una persona adulta promedio de 60 kg. En el cuadrante “b” del grafico anterior se observa que, como resultado de la comparación frente a estos índices, todos los resultados y sus intervalos se encuentran por debajo de ambos índices y se resalta la amplia diferencia que existe.

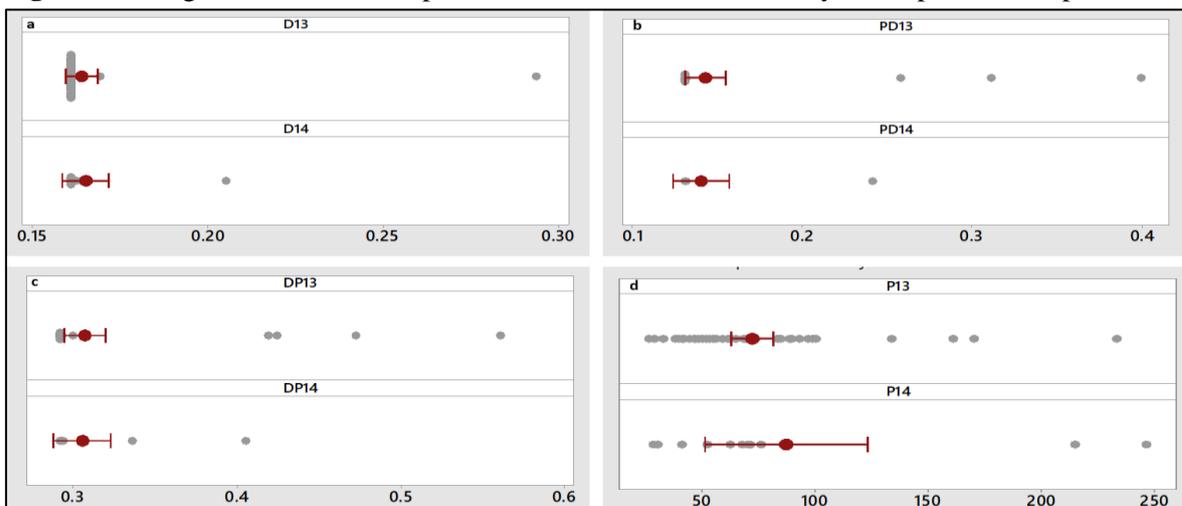
Con el objetivo de dar un panorama sobre la dimensión de los resultados obtenidos, en la figura 55 se muestra dos diagramas de intervalos con las estimaciones de niveles de dioxinas y PCBs en conservas de caballa peruana analizadas, comparadas con resultados similares obtenidos en otras investigaciones para recursos y productos hidrobiológicos. Se observa que los valores obtenidos en la presente investigación, para todos los casos, resultan muy bajos en comparación con los otros valores reportados, especialmente en el caso de los PCBs.

Figura 55. Diagrama de intervalos de concentraciones de PCDD/Fs+PCB-dl (a) y PCBs no similares a las dioxinas (b) versus concentraciones reportadas por países



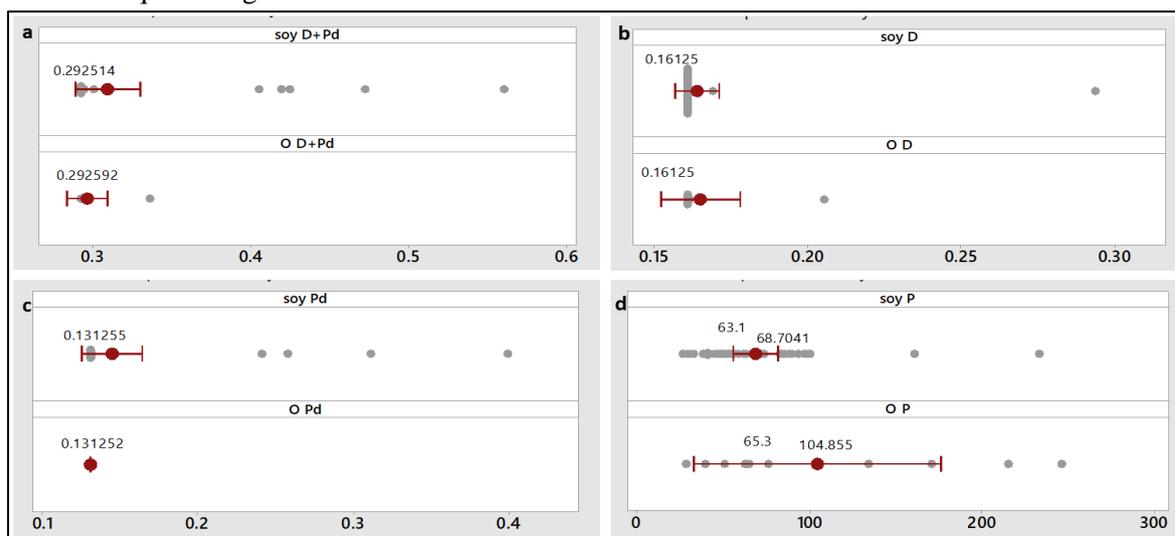
Finalmente, se elaboraron diagramas de intervalos para los resultados de dioxinas, PCBs-dl, dioxinas + PCBs-dl y PCBs marcadores por Zona de pesca (FAO 87.1.13 v.s. FAO 87.1.14.) y materia prima del aceite de líquido de gobierno (Soya v.s. Otros). Se considera que estos son los dos principales factores que afectarían la concentración de contaminantes en el alimento. Este análisis tiene el objetivo de mostrar de manera gráfica la diferencia entre los resultados por los factores ya mencionados, complementando los resultados obtenidos de las pruebas de hipótesis realizadas. En la figura 56, se muestra los diagramas de intervalos en pares para concentraciones dioxinas (a), PCBs-dl (b), dioxinas + PCBs-dl (c) y PCBs marcadores (d), en la zona de pesca FAO 87.1.13 y FAO 87.1.14. Tal como resultado, en las pruebas de hipótesis realizadas, gráficamente no se evidencia una diferencia significativa entre las concentraciones de los contaminantes, para todos los casos.

Figura 56. Diagrama de intervalos para concentraciones de dioxinas y PCBs por zona de pesca



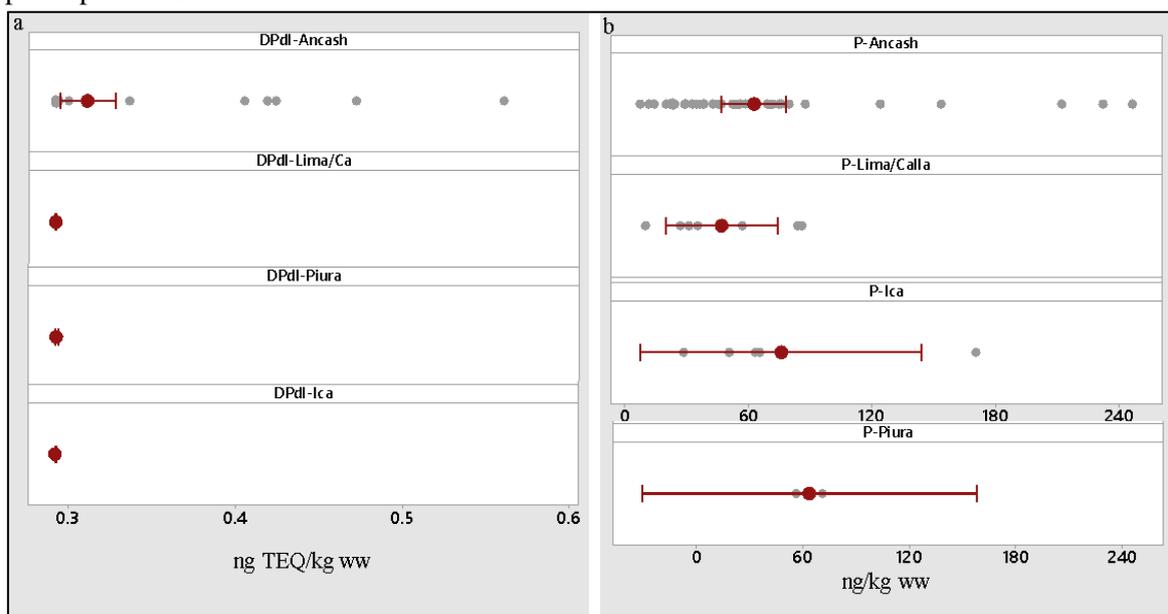
De igual manera, en la figura 57, se muestra los diagramas de intervalos en pares para concentraciones dioxinas (a), PCBs-dl (b), dioxinas + PCBs-dl (c) y PCBs marcadores (d), por materia prima de aceite de líquido de gobierno. Se observa que gráficamente no se evidencia una diferencia significativa entre las concentraciones de los contaminantes, para todos los casos. Sin embargo, se denota algunos valores atípicos que serán discutidos.

Figura 57. Diagrama de intervalos para concentraciones de dioxinas y PCBs por materia prima de aceite de líquido de gobierno



Se realizó un último diagrama de intervalo considerando los resultados para PCDD/F+PCB-dl y PCB non-dl por departamento en donde se ubica la planta de procesamiento de las conservas. Tal como se observa en la figura 58, los resultados de la sección (b) del diagrama corresponden a los resultados obtenidos para PCB non-dl, en donde gráficamente no se observa diferencia significativa alguna. Sin embargo, en la sección (a) del diagrama se presentan los resultados de PCDD/F+PCB-dl, en donde se observa, gráficamente, que existe una diferencia significativa entre los resultados para Ancash frente a los otros departamentos. Aunque pruebas posteriores (ANOVA de un facto) concluían que estadísticamente no existía una diferencia significativa entre los resultados por departamentos, la aplicación pruebas t-student de los resultados de Ancash v.s. resultados de cada uno de los otros departamentos, corroboró que estadísticamente, al 95% de confianza, los resultados de Ancash son superiores a los de los otros departamentos.

Figura 58. Diagrama de intervalos para concentraciones de (a) PCDD/F+PCB-dl y (b) PCB non-dl por departamento



4.2. Discusión

Tal como se ha expuesto en el marco teórico de la presente tesis, las dioxinas y los PCBs son un grupo de sustancias, conformadas por un numeroso grupo de moléculas homologas y congéneres, que reúnen todas las características de un Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs). Reconociendo las diferencias en la emisión y generación entre las dioxinas y los PCBs, se ha mostrado evidencia de que la distribución de ambas es global; presentes en distintas partes de todo el mundo y que estas sustancias forman parte de la composición de muchos de los elementos de los ecosistemas, incluyendo a los recursos hidrobiológicos y a los seres humanos. Asimismo, se ha descrito los terribles resultados, en corto, mediano y largo plazo, de a la exposición del ser humano a estos contaminantes, en la salud del mismo, considerando los efecto y mecanismos tóxicos de las dioxinas y PCBs en las funciones biológicas del organismo. Se ha expuesto que, si bien la generación y emisión de estos contaminantes ha sido reducida y controlada como resultados de los esfuerzos internacionales, existe una presencia constante de niveles importantes de PCDDs, PCDFs y PCBs en muestras de aire, sedimentos, de biota, alimentos y en seres humanos. Aun que se observa una tendencia a la reducción de los niveles encontrados en comparación a resultados de décadas anteriores, este fenómeno denota la característica de persistencia de estos contaminantes.

Se ha evidenciado que existe una permanente presencia de estos contaminantes en todo tipo de alimentos, provenientes de todas partes del mundo, en especial en los alimentos de origen animal, esto atribuido a la capacidad de estos contaminantes de introducirse fácilmente a las cadenas tróficas y por los fenómenos de bioacumulación y biomagnificación observados recurrentemente en especies animales con diferentes niveles tróficos. Considerando que existe evidencia de que la ingesta de alimentos es la principal fuente de exposición a estos alimentos, se comprende que estos contaminantes son peligros alimentarios importantes en cualquier parte del mundo, especialmente para los alimentos derivados de recursos hidrobiológicos: La data expuesta y los resultados de trabajos previos demuestran que, entro los alimentos, los niveles más importantes de dioxinas y PCBs se encuentran en los productos hidrobiológicos, tales como pescados y mariscos, en sus diversas presentaciones, por lo que los riesgos asociados al consumo de alimentos contaminados con PCDDs, PCDFs y PCBs, son superiores en estos tipos de alimentos que en otros (OMS/FAO, 2010).

En base a esta teoría, se desarrolló la presente investigación, en la cual se determinó los niveles de PCDDs, PCDFs y PCBs en conserva de caballa peruana, alimento de consumo directo y derivado de un recurso hidrobiológico con características que propiciarían una contaminación por los analitos de estudio, utilizando métodos analíticos adecuados. Tal como muestran los resultados expuestos, existe una considerable concordancia entre los hallazgos de esta tesis y lo reportados por la literatura consultada.

4.2.1. Detalle de resultados obtenidos

Respecto a los niveles encontrados en las muestras, las primeras evaluaciones de estadística descriptiva mostraron que existía presencia de estas sustancias en algunas de las 300 conservas de caballa analizadas en pools de 5 unidades (60 ensayos): Se considera que no se puede aseverar que hubieron conservas que no tuvieron la presencia de estos contaminantes, puesto que, aun cuando los parámetros de calidad, tales como niveles de cuantificación (LQ), del método analítico empleado cumplían los requisitos tomados de referencia de la UE, cabe la posibilidad de que por debajo de estos LQ exista niveles muy pequeños de estos contaminantes. Dicho esto, se pudieron identificar congéneres de PCDDs en el 13.3% de las muestras, para PCDFs en el 5%, para PCBs-dl en el 86.7% y para PCBs non-dl en el 100%.

Los resultados expuestos muestran que los niveles de dioxinas (PCDD y PCDF) estuvieron en niveles promedios (mediana y límite superior) de 0.1644 ng TEQ/kg, los PCBs-dl en un nivel de 0.1313 ng TEQ/kg, las dioxinas+PCBs-dl en un nivel de 0.2925 ng TEQ/kg y en PCBs non-dl de 63.3 ng/kg; en todos los casos con un bajo nivel de dispersión (desviación estándar) en los datos. Se consideró a la mediana como estadístico de centralidad para la representación de los niveles de cada uno de los contaminantes, puesto que las evaluaciones de normalidad realizadas a los datos demostraron que estos no mostraban una distribución normal, por lo que fueron considerados no paramétrico (Véase Figura 42 y 43).

Tal como se muestra en la tabla 31, se realizaron las agrupaciones de resultados en base el origen de las conservas de caballa por divisiones nacionales (tres divisiones) y por departamentos, así como por zona de captura de la caballa, con el objetivo de denotar algún patrón entre los resultados por grupo. En general los resultados fueron bastantes similares. Esto concuerda con los resultados de las pruebas de hipótesis realizadas para comparar diferencias significativas entre resultados por zona de pesca (Este punto se amplía posteriormente) y los análisis gráficos realizados, en donde, en la figura 56 se presentan

diagramas de intervalos de los resultados de dioxinas y PCBs agrupados por zona de pesca, observándose que no existe una diferencia significativa entre los resultados. Esto denota que las zonas de pesca no podría ser un factor que afecte significativamente a los niveles de contaminantes en la caballa.

Sin embargo, tal como se observa en la tabla 31, los resultados de dioxinas y PCBs similares a las dioxinas más elevados fueron de las muestras del departamento Ancash, por lo que se ampliaron evaluaciones para determinar si el departamento en donde se procesaron las conservas tiene un efecto significativo en la variable de niveles de contaminante en muestra. Se determinó realizar inicialmente un análisis gráfico de las la distribución y centralidad a través de diagramas de intervalos: Tal como se ve en la figura 58 los resultados para PCB non-dl, gráficamente no mostraron diferencia significativa alguna. Sin embargo, para los resultados de PCDD/F+PCB-dl, observó gráficamente que existía una diferencia significativa entre los resultados para Ancash frente a los otros departamentos. La aplicación de pruebas t-student de los resultados de Ancash v.s. resultados de cada uno de los otros departamentos, corroboró que estadísticamente, al 95% de confianza, los resultados de Ancash son superiores a los de los otros departamentos. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos durante las evaluaciones de valores atípico realizadas, donde se determinó que todos los resultados más elevados atípicamente fueron provenientes del departamento de Ancash, con fecha de producción de octubre-noviembre del 2016, con materia prima proveniente de frente de las costas del Distrito de Chimbote y Leones-Coscomba, provincia del Santa. Se debe considerar que el mayor número de muestras fue proveniente de Chimbote por lo que las probabilidades de encontrar resultados variados fueron mayores en esta región, esto podría ser un sesgo.

Estos resultados parecen indicar que, aunque todos los resultados obtenidos en la presente tesis son muy bajos y cumplen al 100% la legislación nacional e internacional; el departamento de Ancash presenta niveles significativamente superiores de dioxinas y PCBs-dl en comparación a los otros resultados obtenidos. Debemos de considerar que las evaluaciones de contraste realizadas en base a zona de pesca mostraron que los niveles de contaminación en la caballa eran similares en todas las áreas del litoral evaluadas, sin embargo, se determinó que los niveles de más altos de dioxinas y PCB-dl se concentraban en Ancash. Tal como se mostró en el marco teórico, las dioxinas son contaminantes generados de manera no intencional como subproductos de ciertas actividades en donde se

desarrolla una combustión incompleta de materia orgánica, especialmente antropogénicas. Por otro lado, los PCBs-dl si son utilizados con fines tecnológicos y se encuentran relacionados a actividad industrial. Se debe tomar en cuenta que estos son contaminantes ambientales, que tiene la capacidad de formar aerosoles y trasportarse por medio del aire hasta su deposición. Estos resultados podrían tener relación con las condiciones medio ambientales específicas de las costas del departamento de Anchas: Es conocido que, en las costas de Ancash, especialmente en provincia del Santa, existe una intensa actividad industrial relacionada a distintos sectores que podría mantener antiguos equipos contaminados con PCBs. De acuerdo a lo reportado por el inventario Nacional de Bifenilos Policlorados (CONAM, 2006) en el Ancash se encontró una importante cantidad de equipos con presencia de PCBs, pudiendo ser estos posibles fuente de emisión para estos contaminantes. Asimismo, se considera que esta gran actividad industrial local podría promover la generación de dioxinas en el medio ambiente a través de la emisión de humos que podrían contener dioxinas y por la generación de gran volumen de residuos sólidos. De acuerdo a reportes del MINAM (2013) este departamento tiene un flujo aproximado de 446,300 kg/día de residuos sólidos, valor que probablemente a la fecha se ha incrementado. Además de acuerdo al INEI (2014) en el Perú cerca del 23% de los residuos sólidos es quemado a cielo abierto, siendo esta una práctica frecuente en departamentos como Ancash. Se considera que los grandes flujos de residuos sólidos y las malas prácticas de quema de basura en el distrito del Santa y lugares aledaño, podrían ser la causa de que los niveles de dioxinas en las muestras fueran superiores en este departamento. Esto tendría que ser corroborado con evaluaciones locales de emisión de dioxinas y monitoreos en aire y otras matrices.

Por otro lado, en líneas generales, se considera que la presencia estos contaminantes en parte de las muestras tiene relación con mucho de los puntos expuestos en el marco teórico de la presente tesis: tal como se expuso, las dioxinas y PCBs son compuesto orgánicos persistentes distribuidos en todo el mundo y que se incluyen en las cadenas tróficas con gran facilidad (Convenio de Estocolmo, 2010). De acuerdo a los reportes peruanos de los inventarios de emisiones de dioxinas y PCBs, en el Perú, existe una considerable cantidad de estos contaminantes emitidas al medio ambiente de 655,41 g EQT/a para PCDD/PCDF para el año 2014 (MINAM/AMPHOS21, 2018) y de los PCBs no se estima un valor total pero si identifica posibles fuentes de emisión en todo el país (CONAM, 2006), los cuales finalmente son depositados en algún lugar, y aun que no existe estudios de deposición locales de estas

sustancias, se espera que la probabilidad de que estas emisiones finalmente terminen en el medio acuático sea elevada (Castro, Dachs, & Eisenreich, 2015). De hecho, los reportes IMARPE, muestran presencia residuos de aroclor 1254 y 1260 en peces, en concentraciones bajas, cercanas a las desembocaduras de ríos, relacionadas con las actividades industriales y agropecuarias de los valles costeros (Martínez & Jacinto, 1997; Cabello & Sánchez, 2002). Esta presencia también concuerda con los reportes del Convenio de Estocolmo (2013) que evaluó la presencia de dioxinas y PCBs en humanos en el Perú, utilizando como indicador leche materna, determinándose la presencia de ambos contaminantes en niveles de cercanos a los 6 pg/g lípido para PCDD/PCDF/PCBs-dl y de 20 pg/g lípido para PCBs non-dl.

Otro, punto en el cual concuerda la presencia de estos contaminantes en los alimentos evaluados, es la observada tendencia de que los alimentos derivados de recursos hidrobiológico presenten mayor probabilidad de presentar niveles considerables de estos contaminantes (EFSA, 2012; U.S. EPA, 2009), especialmente, por motivo de la capacidad bioacumulación y biomagnificación de estas sustancias, en especies que ocupen un nivel trófico elevado, con una vida media considerable, tengan algunos patrones de alimentación y habilidad específicos, y una composición rica en lípidos (Sorencen, Lund, Cedeberg, & Ballin, 2015). Tal como se mostró en el acápite 1.5 del marco teórico, la caballa es una especie que cumple las condiciones suficientes para presentar contaminación por dioxinas y PCBs: se desarrolla entre los 0-300 metros de profundidad (zona epipelagica) (Fishbase, 2018) y en sentido longitudinal alcanza las 200 millas náuticas (IMARPE, 2018), es decir no tan alejadas de las costas donde se encontrarían las fuentes de contaminación; presenta como edad más frecuente, antes de captura, entre los 3 y 5 años (Castro & Santana, 2000), una vida media promedio suficiente para estar expuesta; es considerada una especie depredadora (Alegre, 2016) con una dieta prioritariamente basada en peces (50% aprox) de alto contenido graso (Miñano & Castillo, 1971), lo cual incrementaría la probabilidad de biomagnificación de las sustancias; es considerada una especie grasa (Sánchez & Lam, 1970) puesto que presenta un contenido graso superior al 5% de su composición, pudiendo alcanzar niveles superiores al 10% (Córdova & Cohaila, 1979). Esto se sustenta en los importantes niveles de dioxinas y PCBs reportados en otras investigaciones para la caballa (algunas veces de la especie *Scomber scombrus*), que se muestran en la tabla 23 del marco teórico. También se debe considerar que los líquidos de gobierno, aceites vegetales, pudieron haber aportado contaminación al producto final.

En contraste, la presente tesis muestra que existe presencia de estos contaminantes en las conservas de caballa (al igual que muchos alimentos (EFSA, 2012)), sin embargo estos niveles de dioxinas y PCBs en las conservas de caballa resultan muy bajos (Se comentara a detalle más adelante). Aun cuando se ha expuesto que la caballa, específicamente la conserva de caballa, es un alimento que reúne condiciones suficientes para tener una contaminación alta de dioxinas y PCBs, y a luz de las evidencias y estimaciones de que en el Perú existe la presencia y emisión de estos contaminantes en el ambiente (CONAM, 2006; CONAM, 2006; Convenio de Estocolmo, 2013), estos resultados en comparación con los reportes de investigaciones similares y los niveles máximos regulados internacionalmente, resultan bajos. Se considera que esto resultados tiene relación con el nivel de industrialización del país; los procesos de deposición de estos contaminantes y el efecto del proceso de producción de conservas en la concentración de dioxinas y PCBs: Tal como se ha visto en el marco teórico, las regiones donde ocurren mayores problemas con estos contaminantes en alimentos son los países con mayores volúmenes de emisión o utilización de estas sustancias, a su vez relacionado con los niveles de industrialización de estos países. En general, en el Perú la actividad industrial no es tan intensa y extendida como los países donde se evidencio mayores niveles de dioxinas y PCBs, esto podría contribuir al fenómeno de que existe niveles tan bajos de estas sustancias en las muestras. Sin embargo, se observa que casos como el de Canadá, donde las estimaciones de emisión son mucho menores que las reportadas para el Perú, los riesgo derivados de la contaminación de alimentos por dioxinas y PCBs son mayores (Canadian Food Inspection Agency, 2018). Se considera que esto tiene relación con el hecho de que estas sustancias, al igual que todos los COPs, tienen la capacidad de transportarse a largas distancias en la atmosfera hasta su punto final de deposición. Aunque no se cuenta con modelos locales del proceso de transporte y deposición de dioxinas y PCBs en el Perú, basados en los modelos de Dachs *et al.* (2002) se espera que los flujos de deposición en el hemisferio sur del planeta sean más intensos en las regiones más cercanas al polo sur. Esto podría indicar que las emisiones de nuestro país podrían ser depositadas en otras regiones. Esto tendría que ser corroborado con programas de monitoreo.

Otro punto con el que los bajos niveles encontrados tendría relación, es el efecto de disminución de concentraciones de dioxinas y PCBs en alimentos frente a algunos tratamientos (Hori, y otros, 2005; Wang & Rideout, 2010). Tal como se expuso en el marco teórico, existe evidencia sobre el efecto de los tratamientos térmicos y el cocinado en las concentraciones de dioxinas en alimentos. De acuerdo a lo reportado por Kim *et al.* (2009), las operaciones de

procesamiento de las conservas del pescado podrían reducir en 80% las concentraciones totales de PCDF en el músculo del pescado (parte comestible). Esto podría ser un factor clave para explicar los bajos niveles encontrados de dioxinas y PCBs, sin embargo, se requerirá realizar pruebas a las materias primas e insumos durante el pre-tratamiento y post-tratamiento para corroborar esto.

Por otro lado, considerando que parte del objetivo de la presente tesis fue evaluar la condición sanitaria de las conservas de caballa respecto a los niveles de dioxinas y PCBs, se realizaron pruebas comparativas de los niveles encontrados en las muestras analizadas versus los niveles máximos permitidos establecidos por la legislación peruana, de la Unión Europea (UE) (presentan los mismos valores) y la de la Unión Económica Europea (UEE). Una vez identificadas las normas que contenían los requisitos de cada economía, se realizaron las mencionadas pruebas utilizando los resultados de nivel superior para realizar el contraste. Tal como se muestra en la sección de resultados de la presente tesis, se realizaron las pruebas de hipótesis pertinentes, las cuales demostraron que los resultados se encontraban muy por debajo de que los requisitos sanitarios (este punto será discutido a detalle más adelante). Esto también fue mostrado de manera gráfica en las figuras 52 y 53 en donde se elaboraron diagramas de caja de los resultados obtenidos colocando los niveles máximos o límites máximos permisibles de la UE y UEE. Se observa que existe una brecha muy grande entre todos los resultados para PCDD/F, PCDD/F+PCB-dl y PCB non-dl de esta tesis y los niveles máximos utilizados para contraste. En promedio, las concentraciones determinadas en las muestras fueron: (i) Para PCDD/PCDF fueron aproximadamente 2,170.5% menores que los niveles máximos de la Unión Europea y 2,480.62% menores que los de la UEE; (ii) Para PCDD/PCDF/PCBs similares a las dioxinas los resultados fueron 2,407.5% menores que los LMPs de la Unión Europea; y (iii) Para PCBs no similares a las dioxinas los resultados fueron aproximadamente, 99,559.7% menores que los LMPs de la Unión Europea y 2'654,925.9% menos que los LMP de la UEE. En este sentido la conformidad de estos alimentos respecto al cumplimiento de este requisito se encuentra garantizada.

Asimismo, con el objetivo de observar la relación entre las concentraciones de PCDD/F+PCBs-dl encontradas en las conservas de caballa y ciertos indicadores toxicológicos propuestos por la JECFA para estas sustancias, se realizaron pruebas de contraste entre la concentración promedio estimada de PCDD/F+PCBs-dl en una conserva de caballa (límite inferior y superior) y los valores de Ingesta mensual tolerables provisional

(PTMI), con arreglo para un valor de Ingesta diaria tolerable (IDT), calculados para una persona promedio de 60 kg. También se utilizaron los valores calculados de LOAEL y NOEL referenciados por JECFA. Tal como muestra los resultados de las pruebas de hipótesis realizadas para evaluar si las dosis por porción de conserva (170 g = una conserva de media libra tuna) se encontraban por debajo de las ingestas máximas recomendadas, las concentraciones de una porción se encuentran por debajo de estos valores. Esto se puede observar de manera gráfica en los diagramas de intervalos de la figura 54, en donde se muestra los valores de PCDD/F+PCBs-dl estimados para una conserva de pescado, utilizando los valores de límite superior e inferior, y el valor de IDT calculado para una persona de 60 kg a partir del valor de PTMI, para efectos de mostrar de manera más práctica la diferencia. Tal como se puede apreciar los resultados se encuentran por debajo. En general de los resultados mostrados se estima que una persona de 60 kg de peso corporal tendría que consumir más de 3 conservas de caballa (Límite superior) o más de 35 (Límites inferior) todos los días, por un periodo considerable de tiempo, para superar los niveles recomendado de ingesta tolerable y presentar algún problema de salud a largo plazo. Utilizando directamente el valor de PTMI propuesto por JECFA, se necesitaría que una persona de 60 kg ww tendría que consumir más de 84 conservas de caballa al mes (Límite superior) para sobre pasar el nivel recomendado de ingesta tolerable. Usando el valor calculado de LOAEL utilizado para las pruebas, se necesitaría que una persona tendría que consumir 30,000 conservas de caballa en un periodo corto de tiempo para que probablemente presente un efecto adverso visible. En una dieta normal es casi imposible que una persona consuma tanta cantidad de este producto. En base a estos resultados se considera que en el hipotético caso de que una persona tenga un consumo intenso y constante de este alimento, probablemente se observarían efectos adversos relacionado a otras sustancias del alimento antes que los relacionados a las dioxinas y PCBs. Cabe precisar que la utilización de los resultados de límite superior es una medida utilizada para suplir de manera estricta la incertidumbre generada de no conocer los niveles de dioxinas y PCBs en aquellas muestras en que no se logró cuantificar la cantidad de estos contaminantes, puesto que las concentraciones se encuentran por debajo del LOQ del método. La UE establece utilizar el límite superior para realizar las evaluaciones frente a los niveles máximos normados, sin embargo, los niveles reales se encuentran entre los valores de los resultados para límite inferior y límite superior. Esta consideración debe ser tomada en cuenta para las estimaciones de ingesta máxima de las conservas de caballa: el resultado de 3 conservas de caballa al día probablemente no sea

el exacto, pero es el más conservador. La generación de recomendaciones de alimentación en base a estos resultados debería considerar este punto.

Respecto a los perfiles de congéneres de dioxinas y PCBs encontrados en la presente investigación, inicialmente, tal como muestra la tabla 30 y figura 41, se calcularon las concentraciones, en unidades de ng/kg de muestra, de cada uno de los 32 congéneres de dioxinas y PCBs evaluados en esta tesis: de acuerdo a la lista de OMS fueron incluidos 7 congéneres de PCDD, 10 congéneres de PCDF y 12 congéneres de PCBs-dl; y para el caso de los PCBs non-dl, se evaluaron los 6 congéneres indicadores o marcadores reconocidos por la legislación de la UE para alimentos. Tal como se observa en la tabla 33 y la figura 46 de la sección de resultados, no se lograron cuantificar todos los congéneres incluidos: Para las PCDDs y PCDFs los congéneres presentes en el mayor número de muestras fueron el OctaCDD en el 13.3% de las muestras y el 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF y OCDF en un 3.3%. En el caso de los PCBs-dl, el congénere de cuantificación más recurrente fue el PCB118 en un 83.3% de las muestras y para los PCBs non-dl, aun que los 6 congéneres evaluados estuvieron presentes en casi todas las muestras, el PCB 153 fue cuantificado en el 100% de estas. La figura 41 muestra gráficamente cual fue el porcentaje de concentración de cada congénere respecto al total de cada grupo de contaminante en las 300 conservas evaluadas. Se observa que en el perfil general los congéneres más abundantes para las PCDDs fue el OCDD con un 92.5%; para los PCDFs fue el OCDF con un 46.6%; para los PCBs-dl fue el PCB 118 con un 70.1%; y para el caso de los PCBs non-dl fue el PCB 153, con un 31.2%. A partir de estos resultados se denota que para las PCDDs y PCDFs los congéneres con más alto grado de cloración y peso molecular fueron los más abundante. Esto es importante puesto que estos congéneres resultan los que presentan menor nivel de toxicidad respecto a una 2,3,7,8 – TCDD o una 2,3,7,8-TCDF, de las cuales no se pudo cuantificar algún valor en ninguna muestra. Igualmente, en las figuras 47 y 48 se muestran los perfiles de congéneres por zona de pesca y por división nacional. Los resultados son semejantes a al perfil general y similares entre sí. Sin embargo, se ven algunas diferencias entre los congéneres de PCDF encontrados en las zonas de pesca 87.1.14 y 87.1.13.

Resulta interesante que la abundancia predominante de los congénere de PCB-dl, CB 118 y CB153 concuerda con los resultados reportados por diversos trabajos en biota marina de todo el mundo (Bonito, Hamdou, & Sandin, 2016; OSPAR, 2018). Tal como se mostró en el acápite 2.2.3, la evaluación las producciones de los distintos congéneres de PCB en el

mundo (Breivik, Sweetman, Pacyna, & Jones, 2007) demuestran que es los congéneres CB118 y CB153 fueron producidos en similares proporciones (Véase anexo 6): mientras que el CB118 conformo parte importante de algunas mezclas de PCBs como el Aroclor 1254, uno de los productos producidos en mayor cantidad, mientras que el 153 no fue tan abundante en las mezclas, pero si ocupó un porcentaje importante en el Aroclor 1260. Sin embargo, existieron otros congéneres con mayores volúmenes de producción que no se encontraron presente en las muestras.

Aun así, de acuerdo a Berg *et al.* (2010), ambos congéneres de PCB son los más abundante encontrados en muestras biológicas en reportes de todo el mundo. Esta abundancia puede estar relacionada a otros factores como la estabilidad del compuesto en el medio ambiente, distribución y su afinidad por ciertos compuestos biológicos.

Un hallazgo interesante de esta tesis fue, los resultados de las pruebas de correlación que se muestran en las tablas 34 y figura 49 del capítulo de resultados. Tal como se muestra, existió una estrecha correlación entre las concentraciones de CB153 y de los CB138, CB 101 y CB 118, en ese orden de mayor coeficiente de determinación (R^2). Esto tiene relación con la composición de los Aroclors producidos: De acuerdo a lo reportado por Johnson *et al.* (2006) el Aroclor 1254 fue el segundo tipo de mezcla de congéneres más producido en USA, desde los años 50 y 70, con un 15.6% del total producido, estando en primero lugar el 1242 (54%) y en tercer lugar el 1260 (11.5%). Tal como se puede apreciar en el anexo 6, los congéneres que mostraron relación significativa formaban parte importante del Aroclor 1254, en sus dos tipos, y del Aroclor 1260. Como se puede observar, la correlación encontrada y los perfiles de congéneres resultantes en las muestras, tiene relación la composición de los Aroclor 1254 y 1260. Se propone que, aunque estos tipos de Aroclor no fueron los más producidos, podrían haberse utilizado más en esta región del mundo, es decir, se presume que los PCBs encontrados en la presente tesis tiene correlación con la presencia de los Aroclor 1254 y 1260 en la región. Esto concuerda con los hallazgos realizados por trabajos del IMARPE, en los cuales se identificó biota marina contaminada con residuos de Aroclor 1254 y 1260, en concentraciones bajas, cercanas a las desembocaduras de ríos de valles costeros de la costa peruana (Martínez & Jacinto, 1997; Cabello & Sánchez, 2002). No se encontraron datos de distribución de tipos de Aroclor por regiones del mundo que corroboren esta hipótesis derivada de la presente tesis. Sería interesante verificar esta relación.

4.2.2. Resultados de la prueba de hipótesis

Tal como se planteó en el acápite 3.1 de la presente tesis, considerando que el objetivo general de la investigación, se establecieron la siguiente hipótesis nula y alterna general:

H_0 = Las concentraciones de dioxinas y PCBs determinadas en las conservas de caballa nacional son iguales o mayores que los límites máximos permisibles establecidos por la legislación nacional e internacional, así como que los valores recomendados de ingesta máxima admisible.

H_a = Las concentraciones de dioxinas y PCBs determinadas en las conservas de caballa nacional son menores que los límites máximos permisibles establecidos por la legislación nacional e internacional, así como que los valores recomendados de ingesta máxima admisible.

Con el objetivo de realizar las pruebas de hipótesis, en el acápite 4.3.2 se desarrollan evaluaciones comparativas correspondientes entre los límites máximos permitidos (LMPs) de PCDDs, PCDFs, PCBs-dl y PCBs non-dl en productos hidrobiológicos (alimento), establecidos por la legislación peruana, de la Unión Europea y la Unión Económica Euroasiática. Considerando la distribución no normal de los resultados, se aplicó la técnica de pruebas de signos (prueba estadística no paramétrica), en donde, utilizando el valor-p en comparación con valor alfa resultante, se aceptó o rechazó la hipótesis nula (nivel de confianza del 0.9). Considerando que tanto como para dioxinas y PCBs lo LMPs europeos y peruanos son los mismos y son inferiores a los de la UEE, se utilizaron dichos LMPs para hacer la prueba.

Se realizaron tres pruebas de signos para determinar si los niveles de dioxinas y PCBs evidenciados en las muestras se encontraban por debajo de los LMPs determinados, siguiendo la siguiente distribución: niveles de (i) PCDDs+PCDFs vs LMPs; (ii) PCDDs+PCDFs+PCBs-dl vs LMPs; (iii) PCBs non-dl vs LMPs. En los tres casos se determinó que, dado que los valores-p obtenidos eran menores que el valor alfa ($\alpha=0.1$), se rechazó la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente que, con un nivel de confianza del 0.9, la mediana de las concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa analizadas se encuentra por debajo del LMP nacional y europeo correspondientes. Por lo tanto, a partir de los hallazgos obtenidos en la presente tesis, se acepta la hipótesis alterna general que establecía que las concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa nacional son menores que los límites máximos permisibles establecidos por la legislación nacional e internacional.

Asimismo, con el objetivo de determinar si las concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa cumplen con las recomendaciones de ingesta máxima establecida por la OMS/FAO (segunda parte de la hipótesis), se realizó la prueba de hipótesis correspondiente para la comprobación estadística de que la mediana de las concentraciones se encuentran por debajo de la recomendación. Utilizando un nivel de dosis referencial de 0.14 ng TEQ/d calculada para una persona de 60 kg de peso en base a la referencia de 70 pg/kg bw/mes (PTMI) para PCDDs+PCDFs+PCBs-dl, se realizaron las evaluaciones correspondientes, considerando una porción de alimento de 170 g (contenido de una conserva). Se procedió de igual manera que para el caso anterior, utilizando la prueba de signos y un nivel de confianza de 0.9. Finalmente se determinó que, dado que el valor-p obtenido fue menor que el valor alfa ($\alpha=0.1$), se rechazó la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente, con un nivel de confianza del 0.9, que la mediana de las concentraciones de dioxinas + PCBs-dl ng TEQ/kg en una porción de 170 gramos (una lata, una porción) de conserva de caballa se encuentra por debajo del valor de dosis referencial calculado. Por lo tanto, a partir de los hallazgos obtenidos en la presente tesis, se acepta la hipótesis alterna que establecía que las concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa nacional son menores a las dosis referenciales establecidas por la FAO/OMS.

Finalmente, se quiso determinar si existía una diferencia significativa entre las concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa que utilizaban materias primas (caballas) provenientes de diferentes zonas de pesca, por lo que se propuso la sub-hipótesis alterna de que las concentraciones de dioxinas y PCBs en productos de la Zona FAO 87.1.13 no eran los mismos que las concentraciones de la Zona FAO 87.1.14. Para ello se realizaron las evaluaciones correspondientes. Considerando el tamaño de las muestras y la distribución que presentan los resultados, se utilizó la prueba estadística de U (o W) Mann-Whitney, en la cual, tomando el valor-p como estadístico determinante, la hipótesis nula será rechazada si es que el valor del valor-p es menor que el valor del alfa.

Se realizaron tres pruebas de U, siguiendo la siguiente distribución: (i) niveles de PCDDs+PCDFs de la Zona FAO 87.1.13 vs niveles de PCDDs+PCDFs de la Zona FAO 87.1.14; (ii) niveles de PCDDs+PCDFs+PCBs-dl de la Zona FAO 87.1.13 vs niveles de PCDDs+PCDFs+PCBs-dl de la Zona FAO 87.1.14; y (iii) niveles de PCBs non-dl de la Zona FAO 87.1.13 vs niveles de PCBs non-dl de la Zona FAO 87.1.14. En los tres casos se determinó que, dado que el valor del valor p obtenido ($p\text{-value}= 0.1000$) en los resultados es

mayor igual que el valor alfa ($\alpha=0.1$), no se rechaza la hipótesis nula, pudiéndose concluir estadísticamente, con un nivel de confianza del 0.9, que no hay suficiente evidencia para determinar que existe una diferencia significativa entre las medianas de las concentraciones de los contaminantes entre las zonas de pesca. Por lo tanto, a partir de los hallazgos obtenidos en la presente tesis, se acepta la hipótesis nula que establecía que las concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa no presentan diferencia significativa en base a las diferentes zonas de pesca de donde proviene la caballa (materia prima).

4.2.3. Relación de resultados con otras investigaciones

Tal como se observa en las tablas 7 y 13 del marco teórico se muestra una recopilación de niveles de dioxinas y PCBs reportados en como resultado de trabajos de investigación en recursos y productos hidrobiológicos, existe una amplia variedad de especies de animales acuáticos y de productos derivados de estos que presentan niveles variables considerables de estos contaminantes en distintas regiones del mundo. Se denota que los niveles más elevados de PCDD+PCDF se encontraron en peces marinos en niveles de 9.9 ng TEQ/kg ww en trucha marina en Noruega de acuerdo a lo reportado por Knutzen *et al.* (2003) y niveles extremos de 27 ng TEQ/g ww en varias especies marinas de Australia reportados Manning *et al.* (2017). En comparación con los niveles de PCDD+PCDF de 0.1644 (± 0.0179) ng TEQ/kg ww reportados en la presente tesis para conservas de caballa peruana, estos niveles son extremadamente altos, hasta en un 6000% en comparación con lo reportado por Knutzen *et al.* (2003). Los niveles de PCDD+PCDF encontrados de esta tesis fueron similares a los reportes de 0.19 ng TEQ/kg ww en atún en España (Bocio *et al.* 2007) y de 0.01-0.07 ng TEQ/kg ww en tilapia de Uganda (Ssebugere *et al.* 2013). En la tabla 23 de la presente tesis, se muestra una recopilación de resultados reportados en varios países específicamente para la caballa y sus derivados. Tomando estos valores más específicos, se observa que aun los resultados reportados en esta tesis resultan menores para las PCDDs/PCDFs, hasta en un 30,000% menos que en comparación con regiones con serios problemas de contaminación como Noruega con 4.9 ng TEQ/kg ww en caballa (Knutzen *et al.* 2003). Sin embargo, los resultados de esta tesis resultan en valores similares, en casi todos, menos en menor proporción, a lo reportado por algunos autores específicamente para caballa en conserva: los valores de 0.14 ng TEQ/kg ww reportados para conserva de caballa tailandesas (Sanden *et al.* 2017) fueron los valores más similares.

Para el caso de los PCBs-dl los resultados reportados fueron de 0.1313 (± 0.0459) ng TEQ/kg ww para el límite superior. Haciendo una comparación con los niveles que los resultados de otros trabajos de investigación consultados, que se muestran en la tabla 7, ocurre algo muy parecido a las dioxinas, en donde los valores reportados por la presente tesis resultan mucho menores que lo reportado lugares como China de 5.28 ng TEQ/kg ww en varias especies de pescado Zhang (2008) o en España con 3.15 ng TEQ/kg ww para congrio Parera *et al.* (2013). Los valores más similares, y por cierto menores, fueron los reportados en Uganda de 0.01 ng TEQ/kg ww para tilapia (Ssebugere *et al.* 2013).

Para el caso de la suma de PCDDs/PCDFs+PCBs-dl el valor promedio reportado en la presente tesis fue de 0.2925 (± 0.0487) ng TEQ/kg ww para el límite superior. Este resultado en comparación con los valores reportados por otras investigaciones consultadas (Tabla 7) resulta considerablemente más bajo hasta en un 4.400% frente al valor más alto reportado de 12.9 ng TEQ/kg ww en trucha marina de Noruega. Los valores más similares fueron los resultados reportados por Ssebugere *et al.* (2013) para tilapia de Uganda, con un valor de 0.08 ng TEQ/kg ww. Estas comparaciones pueden ser apreciadas de una manera más sencilla en los diagramas presentados en la figura 55, en donde se muestran los valores resultados de la presente tesis versus los valores reportados en otros trabajos similares. La interpretación de este diagrama igualmente señala que los valores resultan generalmente más bajos. En la tabla 23 de la presente tesis, se muestra una recopilación de resultados reportados en varios países específicamente para la caballa y sus derivados. Tomando estos valores más específicos, se observa que aun los resultados de esta tesis resultan generalmente menores para las PCDDs/PCDFs+PCBs-dl, hasta en un aprox. de 2,500% menos que en comparación con el reporte más alto para caballa de Noruega con 7.4 ng TEQ/kg ww (Knutzen *et al.* 2003). Por otro lado, los resultados presentan similitud con los resultados reportados por Sanden *et al.* (2017) para caballa en conserva tailandesas, con valores de 0.25 ng TEQ/kg ww.

Para el caso de los PCBs non-dl, el valor promedio reportado en esta tesis fue de 63.3 (± 45.66) ng/kg ww. Estos resultados comparados con los resultados reportados en otros trabajos de investigación mostrados en la tabla 13 del marco teórico resultan extremadamente bajos hasta en un más de 300 mil% aprox. frente al valor más alto reportado por Barone *et al.* (2014) de 218,660 ng/kg ww para lenguado (especie bentónica) de Italia. En los resultados recopilados en la tabla 13, ninguno tuvo similitud con los resultados de esta tesis, todos eran considerablemente superiores. Por otro lado, tomando como referencia

los resultados de otras investigaciones específicamente en caballa mostrados en la tabla 23, la situación es similar todos los valores reportados son considerablemente superiores. El valor que más similar fue el valor de 240 ng/kg ww reportado por Sanden *et al.* (2017) para caballa en conserva tailandesas, aun significado cuatro veces aprox. el valor de esta tesis. Estas comparaciones pueden ser apreciadas de una manera más sencilla en los diagramas presentados en la figura 55, en donde se muestran los valores resultados de la presente tesis versus los valores reportados en otros trabajos similares. La interpretación de este diagrama igualmente señala que los valores resultan considerablemente más bajos.

4.2.4. Limitaciones del estudio

La presente tesis presento algunas limitaciones exógenas o no controladas por el autor que se describen a continuación:

- La determinación de las conservas de caballa como alimento diana para la evaluación de los niveles de dioxinas y PCBs fue en base a la selección del producto con mayor probabilidad aparente de presentar contaminación dentro de una lista de productos hidrobiológicos establecida en la actividad de investigación en la cual estaba incluida la presente tesis. Se reconoce que podría existir otros productos hidrobiológicos con probabilidades aparentes mayores para presentar contaminación por dioxinas y PCBs, tales como los aceites marinos, sin embargo, estos tipos de productos no fueron incluidos en la lista inicial.
- Inicialmente, se planifico realizar análisis en la materia prima, caballa, y los aceites vegetales utilizados como líquidos de gobierno, previos a ser sometidos a los procesos de transformación de la conserva de pescado, con el objetivo de determinar cuál era la contribución de niveles de estos contaminantes por cada uno de los elementos, así como, para determinar si existía un efecto de la aplicación de las operaciones de transformación del producto en los niveles de dioxinas y PCBs determinados en la materia prima. Sin embargo, considerando los altos costos de análisis, en base a las recomendaciones de ciertos autores, se priorizo realizar las determinaciones en el producto final.
- Durante la determinación del tamaño de la muestra, los cálculos iniciales resultaban en un tamaño mayor al que finalmente se utilizó. Esta reducción se realizó por motivos presupuestales, considerando los altos costos de los análisis. Se trató de reconocer las consecuencias de la reducción del tamaño de muestra en el análisis de los resultados.

- Asimismo, se denota que la distribución del tamaño de muestra por departamentos o divisiones no fue la ideal puesto que la mayor cantidad de muestras tomadas se concentró en la división centro, específicamente en el departamento de Ancash. Esto, en parte, resulta del diseño estadístico estratificado para la distribución del número total de muestras, basado en la capacidad declarada de producción de conservas de pescado de las empresas de cada región, siendo el departamento de Ancash donde se concentra la mayor capacidad. Sin embargo, otros factores como la disponibilidad del producto por región, incrementaron la mayor concentración del número de muestras en el departamento de Ancash, reduciendo las muestras de otros departamentos. Esto pudo haber impactado en la eficacia de las evaluaciones comparativas realizadas entre los resultados regionales.
- La presente tesis planteó una sub-hipótesis en la cual se buscaba determinar si existía diferencia significativa entre los resultados de conservas que utilizaban materia prima capturada en diferentes zonas de pesca. Esta comparación no trata de determinar directamente que las caballas presentan niveles de dioxinas o PCBs diferentes en diferentes zonas de pesca, puesto que se reconoce que existe una serie de factores que interfieren en la concentración final de estos contaminantes en el producto terminado. Para la determinación fehaciente de este parámetro haría falta realizar monitoreo en la especie como tal y no el alimento.
- Los análisis estadísticos aplicados para el análisis de los resultados tomaron como base un tamaño de muestra de 60 unidades de muestreo (lotes), sin embargo, en realidad estas 60 muestras estaban conformadas por 60 pools de 5 unidades (de acuerdo al método establecido por norma técnica peruana). Se reconoce que hubiera sido más enriquecedor reconocer a la unidad de muestre a las conservas, obteniendo un tamaño muestra de 300 unidades agrupadas en pools de 5, lo que hubiera implicado la aplicación de técnicas estadísticas específicas para el análisis de muestras por pools.
- Durante la fase la elaboración del marco teórico y la revisión de la literatura científica, fue muy complicado encontrar trabajos similares realizados en especies de las costas del océano pacifico de Sudamérica. Se denota que no existe una producción bibliográfica regional considerable para este tópico. Esto generó que se limite la discusión de los resultados obtenidos frente a otros resultados regionales.

4.2.5. Aplicaciones e implicaciones de los resultados

Tal como se ha expuesto y discutido en los hallazgos de la presente tesis, se ha determinado que los niveles de dioxinas y PCBs en las conservas de caballa peruana producidas durante el año 2016 presentaron valores bajos, los cuales cumplen al 100% con la regulación nacional e internacional para la presencia de estos contaminantes en los alimentos y con resultados similares en todas las muestras obtenidas a nivel nacional. Estos resultados implican que los niveles o concentraciones de estos contaminantes en este tipo de alimento, podrían normalmente presentar niveles muy bajos de contaminación, es decir, las conservas de caballa peruanas presentan una baja probabilidad de presentar una contaminación significativa de dioxinas y PCBs que incumpla la legislación nacional e internacional para alimentos. Sin embargo, la determinación fehaciente de los niveles de riesgo de intoxicación por dioxinas y PCBs asociados al consumo de conservas de caballa peruana deberá ser calculado en el desarrollo completo de un análisis de riesgo educado, específica en la fase de evaluación de riesgo.

En este sentido, se cree que los resultados de la presente tesis tienen una aplicación en el desarrollo de dichas evaluaciones de riesgo, puesto que contribuyen a la generación de evidencias científicas para la determinación de los niveles de exposición de consumidores a estos contaminantes a través del consumo de productos hidrobiológicos peruanos. Asimismo, se propone que los presente resultados podrían contribuir a la determinación de prevalencias de productos hidrobiológicos peruanos contaminados con dioxinas y PCBs, dato que es requerido para el diseño de programas de control y vigilancia, así como para el diseño de investigaciones futuras. Estas evidencias podrían ser utilizadas para demostrar las condiciones específicas y regionales de contaminación de los productos hidrobiológicos por estas sustancias, las cuales son favorables y ventajosas frente a reportes de otras partes del mundo, tal como se ha visto en la presente tesis. Por lo tanto, estos hallazgos podrían ser utilizado en el comercio internacional de productos hidrobiológico como una ventaja comercial o como base para la solicitud a los países destino de reevaluaciones sobre los requisitos de control de estos contaminantes, en cumplimiento del marco jurídico internacional aplicables.

V. Conclusiones

- i. Las Dioxinas y los PCBs son contaminantes de importancia y relevancia mundial. Las características descritas en este documento sobre estos contaminantes les confieren niveles de riesgo sanitarios considerables, gracias a su capacidad de introducirse en las cadenas alimentarias de todo el planeta, contaminando los alimentos y generando problemas en la salud humana y en el buen estado de todos los ecosistemas. Evidencia de ello es las múltiples iniciativas internacionales desarrolladas para el control de estos contaminantes.
- ii. Los reportes consultados en la presente tesis muestran que existe la presencia de estos contaminantes en los ecosistemas peruanos. Aun cuando los niveles reportados para números de fuentes y cantidades emitidas (estimaciones e inventarios), algunos reportes de niveles en biota marina y los niveles de contaminación en humanos muestran niveles inferiores a los reportados en otros países, se considera que la presencia de estos contaminantes en el Perú es constante.
- iii. Los resultados promedios¹ obtenidos en la presente tesis sobre concentraciones de dioxinas y PCBs en conservas de caballa peruana producida durante el año 2016 fueron, con un 95% de nivel de confianza: Para PCDD/PCDF un valor de 0.1644 (± 0.0179) ng TEQ_{WHO 2005}/kg ww; para los PCBs-nl un valor de 0.1313 (± 0.0459) TEQ_{WHO 2005}/kg ww; para el grupo de PCDD/PCDF/PCBs-dl un valor de 0.2925 (± 0.0487) TEQ_{WHO 2005}/kg ww; y para el grupo de los PCB non-dl un valor de 63.3 (± 45.66) (ng/kg).
- iv. Se evidenció que existe la presencia de los compuestos en las muestras analizadas en concentraciones muy bajas, de acuerdo al detalle y que estos estaban compuestos por los siguientes grupos de congéneres: (i) PCDDs: fueron detectados 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8 –HpCDD y OctaCDD, el congénere más abundante fue el OctaCDD; (ii) PCDFs: fueron detectadas 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8 –HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF y OctaCDD. El congénere más

¹ Considerando que los resultados de las pruebas de normalidad mostraron que los datos no mostraban una distribución normal, la medida de centralidad de los mismos está dada por la mediana.

abundante fue el OctaCDF; (iii) PCBs dl: fueron detectadas PCB 81; PCB 77; PCB 118; PCB 105, PCB 167, PCB 156 y PCB 169, El congénere más abundante fue el PCB 118. (iv) PCBs non dl: fueron detectadas el PCB 28; PCB 52; PCB 101; PCB 153, PCB 138 y PCB 180. El congénere más abundante fue el PCB 153.

- v. Respecto a la comparación de los resultados frente a LMPs para evaluar la inocuidad de los productos, se utilizaron los LMP peruanos y europeo (Dioxinas 3,5 pg/g FW; Dioxinas + PCB dl 6,5 pg/g FW; 75 ng/g) y de la Unión Económica Euroasiática (Dioxinas 0.000004 mg/kg, 2.0 mg/kg). Se determinó que las muestras analizadas presentaban concentraciones de los contaminantes muy por debajo de los LMP utilizados demostrando la inocuidad de las muestras.
- vi. En promedio, las concentraciones determinadas en las muestras fueron: (i) Para PCCD/PCDF los resultados fueron aproximadamente 2170.5% menores que los LMPs de la Unión Europea y 2480.62% menos que los LMP de la UEE; (ii) Para PCCD/PCDF/PCBs similares a las dioxinas los resultados fueron 2407.5% menores que los LMPs de la Unión Europea; y (iii) Para PCBs no similares a las dioxinas los resultados fueron aproximadamente, 99,559.7% menores que los LMPs de la Unión Europea y 2'654,925.9% menos que los LMP de la UEE. La inocuidad de estos productos es garantizada respecto a su contaminación por Dioxinas y PCBs.

VI. Recomendaciones

- i. Durante las fases iniciales de esta investigación, se determinó que la oferta nacional para ensayos de laboratorio para la determinación de Dioxinas (PCDD/PCDFs) y PCBs en alimentos o en tejido animal, que cumpliera con los estándares de calidad requeridos para garantizar la conformidad de los resultados, no existe. Se comenta, que se llevaron reuniones con algunos laboratorios nacionales y se determinó que el 100% de los análisis que estos laboratorios habían realizado, fueron tercerizados en el extranjero. Esta situación genera un alto incremento en los costos por ensayo y devienen en otros problemas de prontitud de la entrega los resultados y comunicación, generando una restricción para aquellas actividades que requieren de estos servicios, como actividades investigación, programas de vigilancia y comercio internacional. En este sentido, se recomienda que el SANIPES u otras instituciones, puedan tomar ciertas medidas, en marco de sus funciones, para promover el desarrollo de capacidades nacionales para la realización de métodos adecuados para la determinación de Contaminantes Orgánicos Persistentes, en especial Dioxinas y PCBs con los estándares mínimos de calidad requeridos por la legislación nacional e internacional.
- ii. Si bien en base a los resultados de esta investigación, se puede afirmar que la incidencia de conservas de caballa contaminadas con dioxinas y PCBs (por encima de los LMPs utilizados para esta investigación) fue del 0%, se recomienda que la vigilancia o monitoreo de estos contaminantes debe ser permanente para verificar que no exista una contaminación en alguno de los recursos y productos hidrobiológicos nacionales e importados, en aras de garantizar la inocuidad de los mismos.
- iii. Reconociendo la severidad de las consecuencias en la salud humana de estos peligros, que la principal fuente de exposición al ser humano a estas sustancias son los alimentos de origen animal y que existen evidencias que señalan que los productos hidrobiológicos presentan niveles considerables de estos contaminantes, se recomienda implementar planes y programas oficiales de vigilancia dedicados al monitoreo y vigilancia de Dioxinas y PCBs, así como otros contaminantes ambientales en productos hidrobiológicos, como medida sanitaria para contribuir a garantizar la inocuidad de estos productos respecto a contaminación por COPs, salvaguardando así a la salud de los consumidores.

- iv. Se recomienda comunicar los resultados de esta investigación a las partes interesadas pertinentes para lograr contribuir a los propósitos que el SANIPES considere, tales como el uso de los presentes resultados para el diseño de actividades de control oficial más eficaces.
- v. Se considera que la aplicación del muestreo por pools es una técnica estadística que permite ampliar el alcance de los planes de muestreo reduciendo los costos de la evaluación. En la presente tesis se utilizó un muestreo por pools de 5 unidades. Se reconoce que existe métodos y pruebas estadísticas específicas para el tratamiento de los datos provenientes de estos tipos de muestreos, que permiten inferir de una manera más precisa estimaciones poblacionales. Aun qué se estima que los resultados presentados en la presente investigación no serían inconsistentes o demasiados alejados de los resultados que se obtendrían de aplicar las técnicas estadísticas específicas para pools, se recomienda la aplicación de estos métodos y pruebas estadísticas en investigaciones futuras, puesto que resultan una alternativa válida más eficiente para la utilización de los recursos.
- vi. Se recomienda ampliar las investigaciones similares en las materias primas e insumos de la conserva de caballa y de otros productos hidrobiológicos: Si bien los resultados demuestran que estos alimentos presentan concentraciones muy bajas de dioxinas y PCBs, se reconoce que los procesos térmicos a los cuales fueron sometidos durante su procesamiento pidieron haber reducido las concentraciones iniciales de los contaminantes en las materias primas. Contar con resultados locales de las concentraciones de estos COPs en músculo de caballa fresca y en aceites vegetales contribuiría a determinar el efecto de estas operaciones en las concentraciones de dioxinas y PCBs.

VII. Referencias Bibliográficas

- (CE) 1881/2006, Reglamento de la Comisión por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos (Comisión de las Comunidades Europeas 19 de Diciembre de 2006).
- (UE) 1259/2011, Reglamento de la Comisión por el que se modifica el Reglamento (CE) n o 1881/2006 en lo relativo a los contenidos máximos de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas en los productos alimenticios (Comisión Europea 2 de diciembre de 2011).
- 2002/32/CE, Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo sobre sustancias indeseables en la alimentación animal (Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea 7 de mayo de 2002).
- 2002/657/CE, Decisión de la Comisión por la que se aplica la Directiva 96/23/CE del Consejo en cuanto al funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados (Comisión de las Comunidades Europeas 12 de Agosto de 2002).
- 2013/711/UE, Recomendación de la comisión relativa a la reducción de los niveles de dioxinas, furanos y PCB en los piensos y los productos alimenticios (Comisión Europea 3 de Diciembre de 2013).
- 2013/711/UE, relativa a la reducción de los niveles de dioxinas, furanos y PCB en los piensos y los productos alimenticio (Comisión Europea 3 de Diciembre de 2013).
- Abel, J., & Haarmann-Stemmann, T. (2010). An introduction to the molecular basics of aryl hydrocarbon receptor biology. *Biol. Chem.*, 391, 1235–1248.
- ADEX. (07 de Enero de 2018). *Adex data trade*. Obtenido de Estadística por Descripción Arancelaria: <http://www.adexdatatrade.com/Members/RankingProductos.aspx>
- Alegre, A. (2016). Ecología trófica del calamar gigante y dos peces depredadores en el Sistema de la Corriente de Humboldt Norte. *Ciclo de Conferencias de Ecología Marina Cuantitativa. Libro Resumen* (pág. 1). Callao: Instituto del Mar del Perú.
- Alvarez, D. (2011). *Estado Nutricional en el Perú. Componente nutricional. ENAHO-CENAN. Julio 2009 - Junio 2010*. Lima: Dirección Ejecutiva de Vigilancia Alimentaria y Nutricional – DEVAN del Instituto Nacional de Salud.
- AquaMaps. (02 de Febrero de 2018). *Aqua Maps*. Obtenido de Reviewed Native Distribution Maps: http://www.aquamaps.org/receive.php?type_of_map=regular
- ATSDR. (1994). *Toxicological profile for Chlorodibenzofurans*. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR. (1998). *Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins*. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

- ATSDR. (2000). *toxicological Profile for Polychlorinated biphenyls (PCBs)*. Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Ballschmiter, K., & Zell, M. (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, *302*, 20–31.
- Barone, G., Giacomini-Stuffler, R., Garofalo, R., Castiglia, D., & Storelli, M. (2014). PCBs and PCDD/PCDFs in fishery products: Occurrence, congener profile and compliance with European Union legislation. *Food and Chemical Toxicology*, *74*, 200-205.
- Bayarri, S., Baldassarri, L., Iacovella, N., Ferrara, F., & Di Domenico, A. (2001). PCDDs, PCDFs, PCBs and DDE in edible marine species from the Adriatic Sea. *Chemosphere*, *43*, 601-610.
- Berg, V., Lyche, J., Gutleb, A., Lie, E., Skaare, J., Aleksandersen, M., & Ropstad, E. (2010). Distribution of PCB 118 and PCB 153 and hydroxylated PCB metabolites (OH-CBs) in maternal, fetal and lamb tissues of sheep exposed during gestation and lactation. *Chemosphere*, *80*, 1144–1150.
- Bhavsar, S., Fletcher, R. H., Reiner, E., & Jackson, D. (2007). Composition of Dioxin-like PCBs in Fish: An Application for Risk Assessment. *Environ. Sci. Technol.*, *41*, 3096–3102.
- Birnbaum, L., & Couture, L. (1988). Disposition of octachlorodibenzo-p-dioxin (OCDD) in male rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, *93*, 22–30.
- Bocio, A., Domingo, J., Falcó, G., & Llobet, J. (2007). Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in fish and seafood from the Catalan (Spain) market: Estimated human intake. *Environment International*, *33*, 170–175.
- Bonito, L., Hamdou, A., & Sandin, S. (2016). Evaluation of the global impacts of mitigation on persistent, bioaccumulative and toxic pollutants in marine fish. *PeerJ*, *4*, 1-21.
- Borgå, K., Gabrielsen, G., & Skaare, J. (2001). Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain. *Environmental Pollution*, *113*, 187-198.
- Bowes, G., & Jonler, C. (1975). Presence and distribution of polychlorinated biphenyls (PCB) in Arctic and Subarctic marine food chains. *Journal of fisheries research Board of Canada*, *32*, 2111-2123.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J., & Jones, K. (2002). Towards a Global Historical Emission Inventory for Selected PCB Congeners – a Mass Balance Approach. 1 Global Production and. *The Science of the Total Environment*, *209*, 181–198.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J., & Jones, K. (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach. 2. Emissions. *The Science of the Total Environment*, *290*, 199-224.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J., & Jones, K. (2007). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — A mass balance approach. 3. An update. *Science of the Total Environment*, *377*, 296-307.
- Cabello, R., & Sánchez, G. (2002). Contaminantes orgánicos persistentes (COP) en la zona marino costera de Cañete, Perú. *Inf. Inst. Mar Perú*, *35*, 43-48.

- CAC/RCP 23-1979, Código de practicas de higiene para alimentos poco acidos y alimentos poco acidos acidificados envasados. Revisión 2011 (Comité del Codex Alimentarius sobre Pescado y Productos Pesqueros (CCFFP) 2011).
- Çakıroğullar, G., Uçar, Y., Oymael, B., Bozkurt, E., & Kılıç, D. (2010). PCDD/F, dl-PCB and Indicator PCBs in Whiting, Horse Mackerel and Anchovy in Black Sea in Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10, 357-362.
- Canadian Food Inspection Agency. (24 de Marzo de 2018). *2011-2012 Dioxins and Dioxin-like Compounds in Selected Foods*. Obtenido de Canadian Food Inspection Agency web site: <http://www.inspection.gc.ca/food/chemical-residues-microbiology/chemical-residues/selected-foods/eng/1430827884937/1430827885609>
- Castrillón, A., Navarro, M., & García-Arias, M. (1996). Tuna Protein Nutritional Quality Changes after Canning. *Journal of food science*, 61, 1250-1253.
- Castro, J., & Santana, A. (2000). *Synopsis of biological data on the chub mackerel (Scomberjaponicus Houttuyn, 1782)*. FAO Fisheries Synorsis. No. 157. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura - FAO.
- Castro, J., Dachs, J., & Eisenreich, S. (2015). Chapter 8. Atmospheric Deposition of POPs: Implications for the Chemical Pollution of Aquatic Environments. En E. Zeng, *Comprehensive Analytical Chemistry. Volume 67. Persistent Organic Pollutants (POPs): Analytical Techniques Environmental Fate and Biological Effects* (págs. 295-319). Amsterdam: Elsevier.
- Codex Alimentario. (1999). *Documento de examen sobre las Dioxinas*. La Haya, Países Bajos: Comité sobre aditivos alimentarios y Contaminantes de los Alimentos del Programa Conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias.
- Codex Alimentarius. (1999). *Documento de examen sobre las Dioxinas*. La Haya, Países Bajos: Programa Conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias.
- Codex Alimentarius. (2006). *Código de prácticas para prevenir y reducir la contaminación en alimentos y piensos por dioxinas y bifenilos policlorados (BPC) análogos a las dioxinas (CAC/RCP 62-2006)*. Países Bajos: Comité del Codex sobre Contaminantes de los Alimentos (CCCF).
- Codex Stan 119-1681, Norma para pescados en conserva. Revisión 2016 (Comité del Codex Alimentarius sobre Pescado y Productos Pesqueros (CCFFP) 2016).
- Comisión Nacional del Medio Ambiente de Chile. (2004). *Inventario Nacional de Fuentes de Emisión de Dioxinas y Furanos de Chile*. Santiago de Chile.
- CONAM. (2006). *Inventario Nacional de Bifenilos Policlorados. Proyecto GEF/PNUMA N° GFL-2328 - 2761 - 4747*. Lima, Perú: Consejo Nacional del Ambiente. .
- CONAM. (2006). *Inventario Nacional de fuentes y liberación de dioxinas y furanos año base 2003*. Lima, Perú: Consejo Nacional del Ambiente, Perú/Dirección General de Salud Ambiental, Perú/Servicio Nacional de Sanidad Agraria, Perú.
- Convenio de Estocolmo. (Agosto de 2010). Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP).

- Convenio de Estocolmo. (2013). *Results of the global survey on concentrations in human milk of persistent organic pollutants by the United Nations Environment Programme and the World Health Organization*. Genova.
- Convenio de Estocolmo. (2013). *Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs*. UNEP-Convenio de Estocolmo.
- Convenio de Estocolmo. (12 de diciembre de 2017). *POPs listed in the Stockholm Convention*. Obtenido de Website oficial del Convenio de Estocolmo: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>
- Convenio de Estocolmo. (09 de Mayo de 2017). *The 12 initial POPs under the Stockholm Convention*. Obtenido de <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx>
- Convenio de Estocolmo. (2017). *The 16 new POPs. An introduction to the chemicals added to the Stockholm Convention as Persistent Organic Pollutants by the Conference of the Parties*. Genova: Stockholm Convention Secretariat.
- Convenio de Estocolmo. (2017). *The 16 new POPs. An introduction to the chemicals added to the Stockholm Convention as Persistent Organic Pollutants by the Conference of the Parties*. Genova: United Nations Environment.
- Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), Enmendado en 2009 (Secretaria general de las Naciones Unidas Agosto de 2010).
- Cook, J., Wacker, R., Krischke, U., Tsang, H., Chang, R., & Woo, J. (2015). *Proliferation, regulation and mitigation of persistent organic pollutants (pops) in consumer products and supply chains*. Genova: SGS Group Management SA.
- Córdova, J., & Cohaila, L. (1979). Características Físicas de las principales especies marinas para consumo humano. *Informe No. 52 del Instituto del Mar del Perú*, 1-22.
- Córdova, J., Cohaila, L., & Gonzáles, E. (1979). Características químicas de las principales especies marinas para consumo humano. *Informe No. 52 del Instituto del Mar del Perú*, 23-43.
- Corsi, I., Aurigi, S., & Focardi, S. (2001). Chapter 9. Toxicological Evaluation of Organochlorine Levels on some Fish Specimens from Adriatic Sea. En F. Faranda, L. Guglielmo, & G. (Spezie, *Mediterranean Ecosystems: Structures and Processes* (págs. 71-76). Italia: Springer.
- Dachs, J., Lohmann, R., Ockenden, W., Mejanelle, L., Eisenreich, S., & Jones, K. (2002). Oceanic Biogeochemical Controls on Global Dynamics of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4229–4237.
- Decision of the Commission of the Custom Union N° 317, About application of veterinary and sanitary measures in the Customs union (Adopted by the EU Commission 18 de junio de 2010).
- Decision of the Commission of the Custom Union N°299, On application of sanitary measures in the Customs Union (Adopted by the EU Commission 28 de mayo de 2010).
- Decision of the Commission of the Custom Union N°880, (TR TS 021/2011). Custom Union Technical Regulation on Food Safety (Adopted by the EU Commission 9 de diciembre de 2011).

- Dopico, M., & Gómez, A. (2015). Review of the current state and main sources of dioxins around the world. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 65, 1033-1049.
- EFSA. (2010). Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. *Journal*; 8(3):1385, 1-36.
- EFSA. (2010). Results of the monitoring of non dioxin-like PCBs in food and feed. *EFSA Journal* 2010; 8(7):1701., 1-35.
- EFSA. (2012). Update of the monitoring of dioxins and PCBs levels in food and feed. *EFSA Journal*; 10(7):2832., 1-82.
- Evans, M. S., Noguchi, G. E., & Rice, C. P. (1991). The Biomagnification of Polychlorinated Biphenyls, Toxaphene, and DDT Compounds in a Lake Michigan Offshore Food Web. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 20, 87-93.
- FAO. (2000). (F. a. Nations, Editor) Recuperado el 27 de 05 de 2017, de Geographic profiles. Fishery & Aquaculture Country Profiles. FAO Major Fishing Areas: <http://www.fao.org/fishery/area/Area87/en>
- FAO. (2016). *El estado mundial de la pesca y la acuicultura 2016. Contribución a la seguridad alimentaria y la nutrición para todos*. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- FAO. (01 de febrero de 2018). *Global Capture Production* . Obtenido de Statistical Query Results. Capture: Quantity (t): http://www.fao.org/figis/servlet/SQServlet?file=/usr/local/tomcat/8.5.16/figis/webapps/figis/temp/hqp_5640974851621195086.xml&outtype=html
- Fernandes, A., Mortimer, D., Rose, M., Knowles, T., White, S., & Gem, M. (2009). Occurrence of dioxins (PCDDs, PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild, farmed and processed fish, and shellfish. *Food Additives and Contaminants*, 2, 15-20.
- Fiedler, H. (2001). Existing Dioxin Inventories Worldwide and a New Methodology to Establish Comparable and Complete Release Inventories. *Environ Sci & Pollut Res*, 8, 213.
- Fiedler, H. (2003). *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3*, . Switzerland: Springer - Verlag.
- Fishbase. (09 de Enero de 2018). *Scomber japonicus Houttuyn, 1782*. Obtenido de Fishbase: <http://www.fishbase.se/summary/Scomber-japonicus.html>
- Frame, G., Cochran, J., & Bøwadt, S. (1996). Complete PCB congener distributions for 17 aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *J. High Resol. Chromatogr.*, 19, 657-668.
- Fuster, G. (2002). *Análisis de flujos de sustancias: una herramienta aplicada a la evaluación de riesgos por dioxinas en la provincia de Tarragona*. Cataluña: Universidad Rovira i Virgili.
- Fuster, G. (2008). *Analisis de flujo de sustancias contaminantes organicas*.
- Gioia, R., Dachs, J., Nizzetto, L., Berrojalbiz, N., Galbán, C., Del Vento, S., . . . Jones, K. (2011). Sources, Transport and Fate of Organic Pollutants in the Oceanic Environment. En Quante, & M. e. (ed), *Persistent Pollution – Past, Present and Future* (págs. 111-139). Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

- Gou, Y., & Kannan, K. (2015). Analytical Methods for the Measurement of Legacy and Emerging Persistent Organic Pollutants in Complex Sample Matrices. En E. (. Zeng, *Persistent Organic Pollutants (POPs): Analytical Techniques, Environmental Fate and Biological Effects* (págs. 1-40). Nueva York: Elsevier.
- Gross, J. (2009). Mass Spectrometry. En D. Andrews, *Encyclopedia of Applied Spectroscopy*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Gross, J. (2017). *Mass Spectrometry. A Textbook*. (3 ed.). Cham: Springer International Publishing.
- Holden, A. (1972). Monitoring organochlorine contamination of the marine environment by the analysis of residual in seals. En M. (. Ruivo, *Marine Pollution and Sea Life*. (págs. 266-272). Londres: Fishing news.
- Holoubek, I. (2001). Polychlorinated biphenyl (PCB) contaminated sites worldwide. En L. (ed) Robertson, & L. Hansen, *PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. (págs. 17-26). University of Kentucky Press.
- Hope, D., Pond, P., Mudalige, W., Del Pozo, J., & Wright, M. (2015). Recent advances in lowering the cost of dioxin analysis. *Organohalogen Compounds*, 668-671.
- Hori, T., Nakagawa, R., Tobiishi, K., Iida, T., Tsutsumi, T., Sasaki, K., & Toyoda, M. (2005). Effects of Cooking on Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Related Compounds in Fish and Meat. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 8820-8828.
- Hsu, C., Yu, M., Chen, Y., Guo, Y., & Rogan, W. (1994). The Yu-cheng Rice Oil Poisoning Incident. En A. (ed) Schechter, *Dioxins and Health* (págs. 661-684). Boston: Springer.
- Hutzinger, O., Choudhry, G., Chittim, B., & Johnston, L. (1985). Formation of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins during Combustion, Electrical Equipment Fires and PCB Incineration. *Environmental Health Perspectives*, 60, 3-9.
- IARC. (1977). *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Some Fumigents, the herbicide 2,4-D and 2,4,5-T, Chlorinated Dibenzodioxins and Miscellaneous Industrial Chemicals. Vol 15*. Lyon, Francia: World Health Organization.
- IARC. (1997). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Polychlorinated Dibenzo-para-dioxins y Polychlorinated Dibenzofurans, Vol. 69*. Lyon, Francia: Organización Mundial de la Salud.
- IARC. (2016). *Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. IARC Monographs Volume 107*. Lyon, Francia: IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.
- IARC, (2016). *List of Classifications, Volumes 1-116*. Recuperado el 20 de agosto de 2016, de http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php
- IFOP de Chile. (2007). *Informe final. Proyecto No. 2005-19. Estudio Biológico-pesquero de la caballa entre la I-X Regiones*. Santiago de Chile: Instituto de Fomento Pesquero, IFOP.
- IMARPE. (9 de Enero de 2018). *Página web oficial del Instituto del Mar del Perú*. Obtenido de Caballa. ficha: http://www.imarpe.gob.pe/huacho/Paginas/especies_pel_caballa.html
- INEI. (2014). *Anuario de Estadísticas Ambientales 2013*. Lima: Instituto Nacional de Estadística e Informática.

- Jankovic, S., Djinovic-Stojanovic, J., Stefanovic, S., Radicevic, T., Curcic, M., Nikolic, D., & Spiric, D. (2015). Non-dioxin like polychlorinated biphenyls in mackerel (*Scomber scombrus*) available on the Serbian market. *Procedia Food Science*, 5, 113–116.
- JECFA. (2002). *Evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Technical report series 909. Polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and coplanar polychlorinated biphenyls*. Ginebra: Fifty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
- JECFA. (2016). *Safety evaluation of certain food additives and contaminants, supplement 1: non-dioxin-like polychlorinated biphenyls*. Ginebra: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
- Jensen, E., & Bolger, P. (Noviembre de 2010). Exposure assessment of dioxins/furans consumed in dairy foods and fish. *Food Additives & Contaminants*, 18(2001).
- Jensen, S. (1966). Report of a new chemical hazard. *New Scientist*, 32(312).
- Johnson, C., Balagurunathan, Y., Tadesse, M., Falahatpisheh, M., Brun, M., Walker, M., . . . Ramos, R. (2004). Unraveling gene-gene interactions regulated by ligands of the aryl hydrocarbon receptor. *Environ. Health Perspect*, 112(4), 403–412.
- Johnson, G., Chiarenzelli, J., Quensen, J., & Hamilton, M. (2006). Chapter 10: Polychlorinated biphenyls. En R. Morrison, & B. Murphy, *Environmental Forensics: A Contaminant Specific Guide* (págs. 187-225). Amsterdam: Elsevier.
- Jurado, E., Jarward, F., Lohmann, R., Jones, K., Simó, R., & Dachs, J. (2004). Atmospheric Dry Deposition of Persistent Organic Pollutants to the Atlantic and Inferences for the Global Oceans. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5505–5513.
- Karl, H., Bladt, A., Rottler, H., Ludwigs, R., & Mathar, W. (2010). Temporal trends of PCDD, PCDF and PCB levels in muscle meat of herring from different fishing grounds of the Baltic Sea and actual data of different fish species from the Western Baltic Sea. *Chemosphere*, 78, 106-112.
- Katami, T., Yasuhara, A., Okuda, A., & Shibamoto, T. (2002). Formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from Polyvinyl Chloride during Combustion in an Incinerator. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1320-1324.
- Kim, T., Lee, Y., Park, Y., & Lee, K. (2009). Effect of cooking or handling conditions on the furan levels of processed foods. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 26, 767-775. doi:10.1080/02652030902774656
- Knutzen, J., Bjerkg, B., Næs, K., & Schlabach, M. (2003). Polychlorinated dibenzofurans/dibenzodioxins (PCDF/PCDDs) and other dioxin-like substances in marine organisms from the Greenland fjords, S. Norway, 1975–2001: present contamination levels, trends and species specific accumulation of PCDF/PCDD congeners. *Chemosphere*, 52, 745-760.
- Krivospitchenko, S. (1980). Size structure of the Atlantic mackerel (*Scomber colias*) in the Sahara sub-area of the central East Atlantic. *Ann. bio., Copenh.*, 35, 1975-1978.
- Lorenzo, J. M. (1992). *Tesis Doctoral. Crecimiento de la Caballa *Scomber Japonicus* (Houttuyn, 1782) en aguas del archipiélago Canario*. Las Palmas de Gran Canaria: Departamento de Biología de la Universidad de las Palmas de Gran Canaria.

- Luijk, R., Akkerman, D., Slot, P., Olie, K., & Kapleijn, F. (1994). Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-pdioxins and Dibenzofurans in the Catalyzed Combustion of Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 312-321.
- Lundin, L., Gullett, B., Carroll, J., Touati, A., Marklund, S., & Fiedler, H. (2013). The effect of developing nations' municipal waste composition on PCDD/PCDF emissions from open burning. *Atmospheric Environment*, 79, 433-441.
- Mackay, D., Shu, W., & Ma, K. C. (1992). Monoaromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCBs. En *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemical*. Chelsi: Lewis Publishers.
- Manning, T., Roach, A., Edge, K., & Ferrell, D. (2017). Levels of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in seafood from Sydney Harbour, Australia. *Environmental Pollution*, 1-7.
- Martínez, C., & Jacinto, M. (1997). Niveles de plaguicidas Organoclorados y PCBs en el ecosistema marino costero peruano. *Inf. Inst. Mar Perú*, 126, 46-54.
- McIntosh, B., Hogenesch, J., & Bradfield, C. (2010). Mammalian Per-Arnt-Sim Proteins in Environmental Adaptation. *Annu. Rev. Physiol.*, 72, 625-645.
- Mendo, J. (1984). Edad, crecimiento y algunos aspectos reproductivos y alimentarios de la Caballa (*Scomber japonicus peruanus*). *Boletín del Instituto del Mar del Perú*, 8, 105-144.
- Mills, S., Thal, D., & Barney, J. (2007). A summary of the 209 PCB congener nomenclature. *Chemosphere*, 68, 1603-1612.
- MINAM. (2013). *Informe anual de residuos sólidos municipales y no municipales en el Perú. Gestión 2012*. Lima: Ministerio del Ambiente.
- MINAM/AMPHOS21. (6 de Marzo de 2018). Revisión y Actualización del Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo sobre Compuestos Químicos Persistentes. Lima, Lima, Perú.
- MINCETUR. (2015). *Reporte de Comercio Bilateral Perú-Unión Económica Euroasiática*. Lima, Perú: Oficina General de Estudios Economicos del Ministerio de Comercio Exterior y Turismo.
- Minister of Environment and Climate Change of Canada. (2016). *Air Pollutant Emission Inventory Report 1990-2015*. Gatineau: Minister of Environment and Climate Change.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia. (2003). *Inventario Nacional de Fuentes y Liberaciones de Dioxinas y Furanos en Colombia. Línea Base 2002*. Bogota.
- Ministerio de Salud de Argentina. (2004). *Inventario Nacional de Liberaciones de Dioxinas y Furanos. Argentina - 2001*. Buenos Aires: Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable del Ministerio de Salud de Argentina.
- Ministerio del Ambiente del Ecuador. (2004). *Inventario preliminar de emisiones de dioxinas y furanos (D&F) en el Ecuador. Informe final*. Quito: Programa Nacional integrado para la gestión racional de las sustancias químicas del Ministerio de Ambiente del Ecuador.
- Ministerio del Medio Ambiente de Brasil. (2013). *Inventário Nacional de fontes e estimativa de emissões de dioxinas e furanos: Brasil POPs: Plano Nacional de Implementação Convenção*

de Estocolmo. Brasilia: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis del Ministério do Meio Ambiente.

- Miñano, J., & Castillo, J. (1971). Primeros resultados de la investigación biológico-pesquera de la "Caballa" *Scomber japonicus peruanus* J. y H. *Series de informes especiales No. IM-84 del Instituto del Mar*, 1-34.
- MIR. (20 de Marzo de 2018). *Dioxins in fish and fish products*. Obtenido de Pagina web oficial del National Marine Fisheries Research Institute del Polonia: <http://mir.gdynia.pl/dioksyny-w-rybach-i-przetworach-rybnych/?lang=en>
- Mohsenzadeh, M., Zanjani, B., & Karimi, G. (2018). Mechanisms of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin- induced cardiovascular toxicity: An overview. *Chemico-Biological Interactions*, 282, 1-6.
- Mortimer, D. (2013). POPs in fish from UK marine waters: an investigation in the context of MSFD. Food Standards Agency. Inglaterra. Obtenido de <https://www.birmingham.ac.uk/Documents/colleges/gees/conferences/nercpops/Conference2014/Contaminants%20in%20UK%20marine%20fish%20POPs%202014%20Final.pdf>
- Nakatani, T., & Yamano, T. (2017). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like coplanar polychlorinated biphenyls in mackerel obtained from the Japanese market, 1999–2003. *Food Additives & Contaminants*, 34, 1562-1572.
- NAP, C. N. (2001). *A Risk Management Strategy for PCB-Contaminated Sediments*. Washington, D.C.: National Academy Press.
- NRC, C. N. (2001). *A Risk-Management Strategy for PCB-Contaminated Sediments*. Washington, D.C.: National Academy Press.
- Oelker, P. (2000). 7.3 Conservas de Pescado. En H. Sielaff, *Tecnología de la fabricacion de conservas* (págs. 192-216). Zaragoza: Acribia S.A.
- OMS - Centro de Prensa. (2014). *Las dioxinas y sus efectos en la salud humana*. Organización Muncial de la Salud.
- OMS, O. M. (2000). *Air Quality Guidelines for Europe* (Segunda Edición ed., Vol. No. 91). Copenhagen, Dinamarca: Oficina Regional Europea de la OMS.
- OMS, O. M. (2002). Polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and coplanar polychlorinated biphenyls. *Safety evaluation of certain food additives and contaminants*.(48). Obtenido de <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v48je20.htm>
- OMS, (2010). *Exposure to dioxins and dioxin-like substances: A major public healt concern*. Genova: Public Health and Environment Office.
- OMS/FAO. (2010). *Health risks associated with fish consumption focus on methylmercury, dioxins and dioxin-like PCBs*. Roma: Joint FAO/WHO expert consultation on the risk and benefit of fish consumption.
- OSPAR. (10 de Marzo de 2018). *Status and Trends of Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Fish and Shellfish*. Obtenido de OSPAR Assessment Portal: <https://oap.ospar.org/en/ospar->

assessments/intermediate-assessment-2017/pressures-human-activities/contaminants/pcb-fish-shellfish/

- Parera, J., Ábalos, M., Santos, F., Galceran, M., & Abad, E. (2013). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, paraffins and polybrominated diphenyl ethers in marine fish species from Ebro River Delta (Spain). *Chemosphere*, *93*, 499-505.
- Patterson Jr., D. G. (2015). *To Attograms and Beyond*. Georgia, USA: The analytical scientist & Thermo fisher scientific.
- PCB Elimination Network. (2016). *Polychlorinated Biphenyls (PCB) Inventory Guidance*. Ginebra: Thematic Group on Inventories of the PCB Elimination Network of Stockholm Convention.
- PNUMA, P. d. (25 de mayo de 1995). *Decisión 18/32 del Consejo de Administración del PNUMA: Contaminantes orgánicos persistentes*. Recuperado el 25 de enero de 2017, de http://www.pops.int/documents/background/gcdecision/18_32/gc1832sp.html
- Pond, P., Hope, D., & Ma, E. (2009). Improved congeners specific analysis by HRGC-HRMS. *Organohalogen Compounds*, *71*, 1214-1219.
- PRODUCE. (2016). *Anuario estadístico Pesquero y Acuícola 2015*. Lima: Ministerio de la Producción.
- PRODUCE. (22 de Noviembre de 2016). *Página web oficial del Ministerio de la Produccion*. Obtenido de Datos abiertos. Plantas Pesqueras: <http://www.produce.gob.pe/index.php/shortcode/servicios-pesca/plantas-pesqueras>
- PRODUCE, M. d. (2015). *Anuario Estadístico Pesquero y Acuícola. 2014*. Lima, Perú: Ministerio de la Producción.
- Quintana, F. (2013). The aryl hydrocarbon receptor: a molecular pathway for the environmental control of the immune response. *Immunology*, *138*, 183-189.
- R.M. No. 209-2001-PE, Aprueban relación de tallas mínimas de captura y tolerancia máxima de ejemplares juveniles de principales peces marinos e invertebrados (Ministerio de Pesquería (Ahora Ministerio de la Produccion) 26 de junio de 2001).
- Rawn, D., Forsyth, D., Ryan, J., Breakell, K., Verigin, V., Nicolidakis, H., . . . Conacher, H. (2005). PCB, PCDD and PCDF residues in fin and non-fin fish products from the Canadian retail market 2002. *Science of the Total Environment*, *359*, 101-110.
- R.D.E. N°057-2016-SANIPES-DE, Resolución de Dirección Ejecutivo que establece Indicadores sanitarios y de inocuidad para los productos pesqueros y acuícolas para mercado nacional y de exportación (Dirección Ejecutiva del Organismo Nacional de Sanidad Pesquera - SANIPES 23 de Junio de 2016).
- R.M. No. 209-2001-PE, Resolución Ministerial que Aprueba relación de tallas mínimas de captura y tolerancia máxima de ejemplares juveniles de principales peces marinos e invertebrados (Ministerios de la Producción, ex Ministerio de Pesqueria, 26 de junio de 2001)
- R.M. No. 265-2015-PRODUCE, Resolución Ministerial que Autoriza transferencia financiera de recursos del Ministerio provenientes de Derechos de Pesca (2008-2015), a favor del SANIPES, para el financiamiento de actividad (Ministerio de la Producción 11 de agosto de 2015).

- Reiner, E. (2016). Analysis of Dioxin and Dioxin-Like Compounds. En M. (. Alae, , *Dioxin and Related Compounds: Special Volume in Honor of Otto Hutzinger* (págs. 51-94). Switzerland: Springer International Publishing.
- Ren, J., Wang, X., Wang, C., Gong, P., Wang, X., & Yao, T. (2017). Biomagnification of persistent organic pollutants along a high-altitude aquatic food chain in the Tibetan Plateau: Processes and mechanisms. *Environ Pollut*, 220, 636-643.
- Reyes, M., Gómez-Sánchez, I., Espinoza, C., Bravo, F., & Ganoza, L. (2009). *Tablas peruanas de composición de alimentos* . Lima: Instituto Nacional de Salud, del Ministerio de Salud.
- Ruusklnen, J., Vartialnen, T., Kojo, L., Manninen, H., Oksanen, J., & Freankenhaeuser, M. (1994). Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Co-combustion of ~ plastics with coal: exploratory principal Component analysis. *Chemosphere*, 28, 1989-1990.
- Sakai, S.-i. (2016). Environmental Control Challenges of Dioxins, Polychlorinated Biphenyls, and Brominated Flame Retardants. En M. (. Alae, *Dioxin and Related Compounds: Special Volume in Honor of Otto Hutzinger* (págs. 30-53). Switzerland: Springer International Publishing.
- Sánchez, J., & Lam, R. (1970). Algunas Características Físicas y Químicas de las Principales Especies para consumo humano y sus rendimientos en productos pesqueros en el Perú. *Informe No. 33 del Instituto del Mar del Perú*, 1-81.
- Sanden, M., Hove, H., Roiha, I., & Lunestad, B. (2017). *Monitoring programme for veterinary control on fisheries products imported to Norway from third countries*. Norwegian Food Safety Authority.
- SANIPES, (2015). *Actividad para el Financiamiento con recursos de Derecho de Pesca*. Proyecto, Lima, Perú.
- Schechter, A. (1994). *Dioxins and Health*. Nueva York, EE.UU.: Springer Science + Business Media.
- Schechter, A., Cramer, P., Boggess, K., Stanley, J., & Olson, J. (1997). Levels of dioxins, dibenzofurans, PCB, and DDE congeners in pooled food samples collected in 1995 at supermarkets across the United States. *Chemosphere*, 1437-1447.
- Schrenk, D., & Chopra, M. (2017). Dioxins and Polychlorinated Biphenyls in Foods. En D. Schrenk, & A. Cartus, *Chemical Contaminants and Residues in Food* (págs. 69-89). Nueva Zelanda: Woodhead Publishing.
- Shelepchikov, A., Shenderyuk, V., Brodsky, E., Feshin, D., Baholdina, L., & Gorogankin, S. (2008). Contamination of Russian Baltic fish by polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like biphenyls. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 25, 136-143.
- Shelepchikov, A., Shenderyuk, V., Brodsky, E., Feshin, D., Baholdina, L., & Gorogankin, S. (2008). Contamination of Russian Baltic fish by polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like biphenyls. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 25, 136-146.
- Shimma, S., Miki, S., Cody, R., & Toyoda, M. (2013). Chapter 13. Ultra-High Mass Resolution Miniaturized Time-of-Flight Mass Spectrometer “infiTOF” for Rapid Analysis of Polychlorinated Biphenyls. En I. y. (ed) Ferrer, *Comprehensive Analytical Chemistry. Advanced Techniques in Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS–MS and GC–TOF–MS) for Environmental Chemistry* (Vol. 61, págs. 303-324). Amsterdam: Elsevier.

- Sorencen, S., Lund, K. H., Cedeberg, T., & Ballin, N. (2015). identification of Baltic Sea salmon based on PCB and dioxins profiles. *Food Control - ELSEVIER*, 165-171.
- Sorg, O. (2014). AhR signalling and dioxin toxicity. *Toxicology Letter*, 230, 225-233.
- Ssebugere, P., Kiremire, B., Henkelmann, B., Bernhöft, S., Kasozi, G., Wasswa, J., & Schramm, K.-W. (2013). PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in fish species from Lake Victoria, East Africa. *Chemosphere*, 92, 317-321.
- Technical Regulation on Safety of Fish and Fish Products, TR TS 040/2016 (Decision of the Council of the Eurasian Economic Commission 18 de Octubre de 2016).
- Thermo Scientific. (2012). *Brochure: DFS High Resolution GC/MS - Designed for Highest Sensitivity*. Thermo Fisher Scientific.
- Thermo Scientific. (2012). *Specification Sheet: DFS High Resolution GC/MS – High Performance Magnetic Sector GC/MS*. Thermo Fisher Scientific.
- Thermo Scientific. (2016). *Brochure: Persistent organic pollutant analysis - Protecting the Environment - Comprehensive workflows for regulatory compliance*. Thermo Fisher Scientific.
- TR TS 040/2016, Technical Regulation on Safety of Fish and Fish Products (Decisión del Consejo de la Comisión Económica Euroasiática 1 de Setiembre de 2017).
- Tratado de la Unión Económica Euroasiática (Tratado internacional 29 de Mayo de 2014).
- Tuyet-Hanh, T., Hung Minh, N., Vu-Anh, L., Dunne, M., Toms, L.-M., Tenkate, T., . . . Harden, F. (2015). Environmental health risk assessment of dioxin in foods at the two most severe dioxin hot spots in Vietnam. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 218, 471-478.
- U.S. EPA. (1976). *PCBs in the United States Industrial use and environmental distribution*. EPA 560/6-76-005. Washington: Environmental Protection Agency.
- U.S. EPA. (1994). *Method 1613. Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS*. Washington, D.C.: División de Analisis e Ingeniería de la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU.
- U.S. EPA. (2004). *Dioxin Reassessment* (Vols. EPA/600/P - 00/001Cb). Washington: U.S. Environmental Protection Agency.
- U.S. EPA. (2009). *The National Study of Chemical Residues in Lake Fish Tissue*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water.
- U.S. EPA. (2010). *Method 1668C Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS*. Washington: U.S. Environmental Protection Agency.
- U.S. EPA. (2013). *Update to An Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States for the Years 1987, 1995, and 2000*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.

- UE 2017/644, Reglamento por el que se establecen métodos de muestreo y de análisis para el control de los niveles de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas en determinados productos alimenticios (Comisión Europea 5 de Abril de 2017).
- Ueno, D., Watanabe, M., Subramanian, A., Tanaka, H., Fillmann, G., Lam, P., . . . Tanabe, S. (2005). Global pollution monitoring of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), furans (PCDFs) and coplanar polychlorinated biphenyls (coplanar PCBs) using skipjack tuna as bioindicator. *Environmental Pollution*, 136, 303e313.
- UNEP. (1999). *DIOXIN AND FURAN INVENTORIES. National and Regional Emissions of PCDD/PCDF*. Geneva, Switzerland: United Nations Environment Programme.
- UNEP. (1999). *Guidelines for the Identification of PCBs an Materials Containing PCBs*. Ginebra: Programa de las Naciones Unidad para el Medio Ambiente.
- UNEP. (2011). *PCDD/PCDF Release Inventories. Toolkit Update 2 . Assessment of PCDD/PCDF Release Inventories – Status 2011*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
- UNEP. (2014). *Bi-ennial Global Interlaboratory Assessment on Persistent Organic Pollutants. Second Round 2012/2013*. Division of Technology, Industry and Economic of United Nations Environment Programme.
- UNEP, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2011). *Developing National Legal Frameworks to Implement the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants – A Guide*. Chatelaine.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., . . . Zacharewski, T. (1998). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Resarch Review*, 775-792.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Feeley, M., Hanberg, A., De Vito, M., Farland, W., . . . Peterson, R. (2006). The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences*, 93, 223–241.
- Van den Berg, M., De Jongh, J., Poiger, H., & Olson, J. (1994). The toxicokinetics and metabolism of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) and their relevance for toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, 24, 1-74.
- Van Den Berg, M., Kypke, K., Kotz, A., Tritscher, A., Lee, S., Magulova, K., . . . Malisch, R. (2017). WHO/UNEP global surveys of PCDDs, PCDFs, PCBs and DDTs in human milk and benefit–risk evaluation of breastfeeding. *Arch Toxicol*, 91, 83–96.
- Wang, F., & Rideout, K. (2010). *Impact of Home Preparation and Cooking Methods on Levels of Dioxin and Dioxin-Like Compounds in Foods*. Vancouver: National Collaborating Centre for Enviromental Health.
- Watson, J., & Sparkman, O. (2007). *Introduction to Mass Spectrometry. Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation* (Cuarta ed.). England: John Wiley & Sons.

- Wikoff, D., Fitzgerald, L., & Birnbaum, L. (2012). Chapter 1. Persistent Organic Pollutants: An overview. En A. Schecter, *Dioxins and Health* (págs. 1-36). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. .
- Woller, T. (02 de Noviembre de 2017). Sistema de inocuidad de alimentos basados en riesgos. Curso-taller organizado por el Servicio Nacional de Sanidad Agraria - SENASA. La Molina, Lima, Perú.
- Wong, J., Zhang, K., Hayward, D., & Kai-Meng, C. (2011). Multiresidue Pesticide Analysis by Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry. En J. (ed) Zweigenbaum, *Mass Spectrometry in Food Safety. Methods and Protocols* (págs. 131-172). Londres: Springer Science+Business Media.
- WWF, (2008). *Chain of Contamination: The Food Link. Polychlorinated biphenyls (PCBS)*. Gland: Detox Campaign.
- Yamamoto, K., Kudo, M., Arito, H., Ogawa, Y., & Takata, T. (2015). Isomer pattern and elimination of dioxins in workers exposed at a municipal waste incineration plant. *Industrial Health*, 53, 454–464.
- Yoshioka, W., Peterson, R., & Tohyama, C. (2011). Molecular targets that link dioxin exposure to toxicity phenotypes. *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology*, 127, 96– 101.
- Zhang, J., Jiang, Y., Zhou, J., Fang, D., Jiang, J., Liu, G., . . . Pan, L. (2008). Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in retail foods and an assessment of dietary intake for local population of Shenzhen in China. *Environment International*, 34, 799–803.
- Zhang, T., Fiedler, H., Yu, G., Solorzano, G., Carroll, W., Gullett, B., . . . Touati, A. (2011). Emissions of unintentional persistent organic pollutants from open burning of municipal solid waste from developing countries. *Chemosphere*, 7, 994-1001.

VIII. Anexos

Anexo 1. Relación de Contaminantes Orgánicos Persistentes de acuerdo a:

a) Fecha de inclusión a la categoría de COPs por el Convenio de Estocolmo

12 COPs originales	COPs listados desde 2009	COPs listados desde 2012
Aldrin	Clorodeconas	Endosulfano
Clordano	α -HCH (Hexaclorocicloexano)	COPs listados desde 2013
Dicloro difenil tricloroetano (DDT)	β -HCH (Hexaclorocicloexano)	Hexabromociclododecano (HBCD)
Dieldrin	γ -HCH (Lindano)	COPs listados desde 2015
Endrin	Hexabromobifenilo	Hexaclorobutadieno
Hexaclorobenzeno (HCB)	Pentaclorobenzeno	Pentaclorofenol, sales y esteres
Heptacloro	Tetra y pentabromodifenil éter	Naftalenos policlorados (PCN)
Mirex	Octabromodifenil éter	---
Bifenilos policlorados (PCBs)	Ácido perfluorooctanosulfónico (PFO's)	---
Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs)	---	---
Dibenzofuranos policlorados(PCDFs)	---	---
Toxafeno	---	---

Elaborado a partir de Convenio de Estocolmo (2017)

b) Origen o uso previsto

Pesticidas	Químicos Industriales	Sub-productos
Aldrin	Hexaclorobenzeno (HCB)	Hexaclorobenzeno (HCB)
Clordano	Bifenilos policlorados (PCBs)	Dibenzo-p-dioxinas Policlorados (PCDDs)
Dicloro difenil tricloroetano (DDT)	hexabromociclododecano (HBCD)	Dibenzofuranos Policlorados(PCDFs)
Dieldrin	Hexabromobifenil	Bifenilos Policlorados (PCBs)
Endrin	Octabromodifenil éter	α -HCH (Hexaclorocicloexano)
Hexaclorobenzeno (HCB)	hexaclorobutadieno	β -HCH (Hexaclorocicloexano)
Heptacloro	Pentaclorobenzeno	Pentaclorobenzeno
Mirex	Pentaclorofenol, sales y esteres	Pentaclorofenol, sales y esteres
Toxafeno	Ácido perfluorooctanosulfónico (PFO's)	Naftalenos policlorados (PCN)
α -HCH (Hexaclorocicloexano)	Naftalenos policlorados (PCN)	---
β -HCH (Hexaclorocicloexano)	Tetra y pentabromodifenil éter	---
Clorodeconas	---	---
γ -HCH (Lindano)	---	---
Pentaclorobenzeno	---	---
Endosulfano	---	---

Elaborado a partir de Convenio de Estocolmo (2017)

c) Anexo del Convenio de Estocolmo (2009) en el cual se incluye

Anexo A		Anexo B	Anexo C
Aldrin	Hexaclorobutadieno	Dicloro difenil tricloroetano (DDT)	Hexaclorobenzeno (HCB)
Clordano	α -HCH (Hexaclocicloexano)	Ácido perfluorooctanosulfónico (PFO's)	Pentaclorobenzeno
Clordeconas	β -HCH (Hexaclocicloexano)	---	Bifenilos Policlorados (PCBs)
Dieldrin	γ -HCH (Lindano)	---	Dibenzo-p-dioxinas Policlorados (PCDDs)
Endrin	Pentaclorobenzeno	---	Dibenzofuranos Policlorados(PCDFs)
Hexaclorobenzeno (HCB)	Pentaclorofenol, sales y esteres	---	Naftalenos policlorados (PCN)
Heptacoloro	Bifenilos Policlorados (PCBs)	---	---
Mirex	Naftalenos policlorados (PCN)	---	---
Hexabromobifenil	Endosulfano	---	---
hexabromociclododecano (HBCD)	Tetra y pentabromodifenil éter	---	---
Dibenzofuranos policlorados(PCDFs)	---	---	---
Toxafeno	---	---	---
Octabromodifenil éter	---	---	---

Elaborado a partir de Convenio de Estocolmo (2017)

Anexo 2. Relación de los valores de Factores de Equivalencia Toxica (TEF) de la OMS de 1998 y 2005

N°	Compuesto	WHO 1998 TEF	WHO 2005 TEF
Policloro dibenzo-p-dioxinas			
1	2,3,7,8-TCDD	1	1
2	1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
7	OCDD	0.0001	0.0003
Policloro dibenzo furanos			
8	2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03
10	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
17	OCDF	0.0001	0.0003
PCBs no-ortho-sustituidos			
18	3,3',4,4'-tetraCB (PCB 77)	0.0001	0.0001
19	3,4,4',5'-tetraCB (PCB 81)	0.0001	0.0003
20	3,3',4,4',5'-pentaCB (PCB 126)	0.1	0.1
21	3,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 169)	0.01	0.03
PCBs mono-ortho-sustituidos			
22	2,3,3',4,4'-pentaCB (PCB 105)	0.0001	0.0003
23	2,3,4,4',5'-pentaCB (PCB 114)	0.0005	0.0003
24	2,3',4,4',5'-pentaCB (PCB 118)	0.0001	0.0003
25	2',3,4,4',5'-pentaCB (PCB 123)	0.0001	0.0003
26	2,3,3',4,4',5'-hexaCB (PCB 156)	0.0005	0.0003
27	2,3,3',4,4',5'-hexaCB (PCB 157)	0.0005	0.0003
28	2,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 167)	0.00001	0.0003
29	2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB (PCB 189)	0.0001	0.0003

Anexo 3. Reacciones, eventos comunes y compuestos precursores para la formación de PCDD y PCDF

	Actividad	Compuestos
Policloro dibenzo-p-dioxinas (PCDD)		
Reacciones químicas	Fabricación de herbicidas, fungicidas, insecticidas	Ácido clorofenoxiacético
		Polifenoles varios
		Clorofenoles
		éter clorodifenilo
		Hexaclorobenzeno
		gas cloro
	Blanqueo de pulpa de papel	hexaclorofeno
	Fabricación de bactericidas	Azul 106, Azul 108 y Violeta 23
Reacciones térmicas	Incineración de desechos municipales	---
	Incineración de lodos de depuradora	---
	Incineración de desechos de hospitales	---
	Incineración de cloruro de polivinilo (PVC)	---
	Combustión de Madera	---
Reacciones Fotoquímicas	Dimerización	Clorofenoles
	Decloración	OCDD
Reacciones Bioquímicas	Oxidación catalizada con peroxidasa	fenoles clorados
Policloro dibenzo furanos (PCDF)		
Reacciones químicas	Fabricación de bifenilos policlorados (PCBs)	PCBs
	Fabricación de herbicidas, fungicidas, insecticidas	Clorofenoles
	Aditivos para pegamentos, preservantes de madera, pinturas, textiles	Clorofenoles y sus sales
	Blanqueo de pulpa de papel	gas cloro
	Producción de cloro para la industria	Cloro y sus sales
	Producción de cloruro de polivinilo (PVC)	PVC
Reacciones térmicas	Incineración de desechos municipales	---
	Incineración de lodos de depuradora	---
	Incineración de desechos de hospitales	---
	Incineración de cloruro de polivinilo (PVC)	---
	Combustión de Madera	---
	Emisión de automoviles	---
	Producción de Metales	---
	Accidentes con equipos eléctricos que contengan PCBs (pirólisis)	---
Reacciones Fotoquímicas	Decloración	OCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF
Reacciones Bioquímicas	Oxidación catalizada con peroxidasa	fenoles clorados

Elaborado a partir de (IARC, 1997; IARC, 1977)

Anexo 4. Correspondencia entre el sistema numérico de PCBs y la posición estructural de los átomos de cloro en los anillos fenilos de los congéneres de PCBs

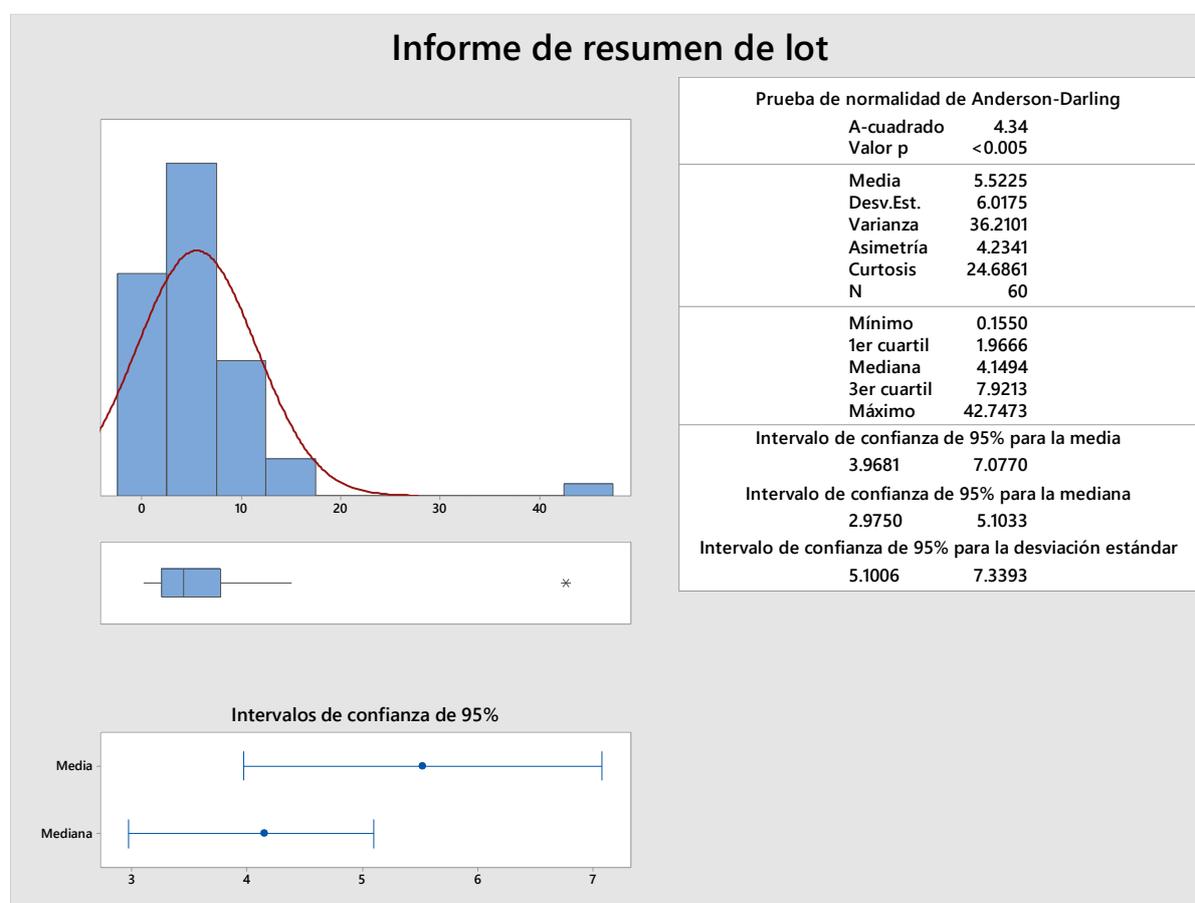
Posición de los átomos de cloro en cada anillo	2	3	4	2,3	2,4	2,5	2,6	3,4	3,5	2,3,4	2,3,5	2,3,6	2,4,5	2,4,6	3,4,5	2,3,4,5	2,3,4,6	2,3,5,6	2,3,4,5,6
None	1	2	3	5	7	9	10	12	14	21	23	24	29	30	38	61	62	65	116
2'	4	6	8	16	17	18	19	33	34	41	43	45	48	50	76	86	88	93	142
3'		11	13	20	25	26	27	35	36	55	57	59	67	69	78	106	108	112	160
4'			15	22	28	31	32	37	39	60	63	64	74	75	81	114	115	117	166
2',3'				40	42	44	46	56	58	82	83	84	97	98	122	129	131	134	173
2',4'					47	49	51	66	68	85	90	91	99	100	123	137	139	147	181
2',5'						52	53	70	72	87	92	95	101	103	124	141	144	151	185
2',6'							54	71	73	89	94	96	102	104	125	143	145	152	186
3',4'								77	79	105	109	110	118	119	126	156	158	163	190
3',5'									80	107	111	113	120	121	127	159	161	165	192
2',3',4'										128	130	132	138	140	157	170	171	177	195
2',3',5'											133	135	146	148	162	172	175	178	198
2',3',6'												136	149	150	164	174	176	179	200
2',4',5'													153	154	167	180	183	187	203
2',4',6'														155	168	182	184	188	204
3',4',5'															169	189	191	193	205
2',3',4',5'																194	196	199	206
2',3',4',6'																	197	201	207
2',3',5',6'																		202	208
2',3',4',5',6'																			209

* Sistema de numeración de PCB revisado, incluida la numeración revisada de los congéneres 107-109 y 199-201.

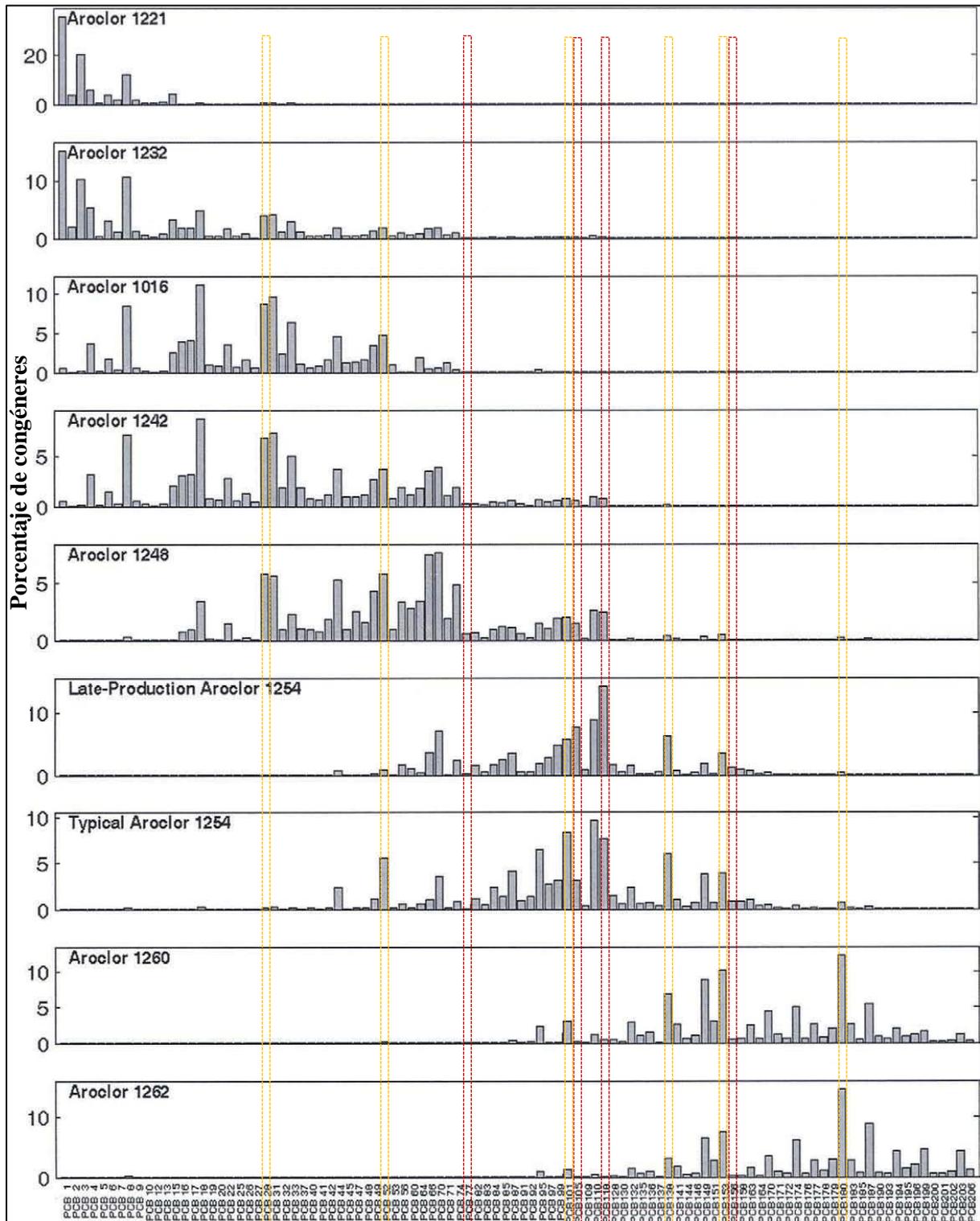
**PCB similares a las dioxinas se indican marcadas

Fuente: (IARC, 2016)

Anexo 5. Reporte de la evaluación de tamaños de lotes de caballa producidos a nivel nacional



Anexo 6. Composición específica de la formulación de Arocloros por congéneres de PCBs



Fuente: Johnson, Chiarenzelli, Quensen, & Hamilton (2006) en base a lo reportado por (Frame, Cochran, & Bøwadt, 1996)

Anexo 8. Relación de plantas incluidas en el programa de toma de muestras de la presente investigación

N°	Nombre de la Planta	Coordenadas		Dept.	Prov.	Dist.
		S	O			
1	Alamesa S.A.C	13°43'41.5"	76°13'18.0"	Ica	Pisco	San Andres
2	Alimentos conservados El Santa S.A.	9°0'46.717"	78°37'17.31"	Ancash	Santa	Coishco
3	America Global S.A.C	12°0'58.799"	77°8'11.5"	Callao	Callao	Callao
4	Beltran E.I.R.L.	9°5'22.74"	78°34'26.057"	Ancash	Santa	Chimbote
5	Conservera San Lucas S.A.C	9°7'9.059"	78°33'6.343"	Ancash	Santa	Nuevo Chimbote
6	Corporación Pesquera Apolo	9°5'30.386"	78°34'33.247"	Ancash	Santa	Chimbote
7	Crindani S.A.C	9°4'48.619"	78°35'1.474"	Ancash	Santa	Chimbote
8	Emp. Pesquera Gamma S.A.	9°5'50.168"	78°33'47.541"	Ancash	Santa	Chimbote
9	Genesis EIRL	9°6'57.938"	78°32'59.938"	Ancash	Santa	Nuevo Chimbote
10	Grupo Empresarial Ortiz S.A.C	9°5'27.401"	78°34'27.336"	Ancash	Santa	Chimbote
11	Industrial Don Martin S.A.	11°7'17.177"	77°36'42.818"	Lima	Huaura	Huacho
12	Ing. Pesqueros Consultores S.A.C	8°59'16.267"	78°36'50.868"	Ancash	Santa	Santa
13	Inv. Generales del Mar S.A.C	9°4'49.336"	78°35'1.863"	Ancash	Santa	Chimbote
14	Inv. Prisco S.A.C - Pisco	13°47'18.2"	76°14'32.514"	Ica	Pisco	Paracas
15	Inv. Prisco S.A.C - Sechura	5°33'18.907"	80°48'55.159"	Piura	Sechura	Sechura
16	Inversiones Farallón S.A.C	9°6'18.72"	78°33'49.935"	Ancash	Santa	Chimbote
17	Inversiones Quiaza S.A.C	9°6'12.758"	78°33'29.548"	Ancash	Santa	Chimbote
18	OLDIM S.A.	9°5'23.312"	78°34'33.941"	Ancash	Santa	Chimbote
19	Pacific Natural Foods S.A.C	8°59'22.683"	78°37'10.782"	Ancash	Santa	Santa
20	Pesquera B y S S.A.C.	09°02'18.3"	78°62'04.9"	Ancash	Santa	Coishco
21	Pesquera Flores S.A.	9°7'9.124"	78°33'2.782"	Ancash	Santa	Nuevo Chimbote
22	Pesquera Hayduk S.A.	09°01'32.2"	78°37'13.7"	Piura	Paita	Paita
23	Pesquera Miguel Angel S.A.C	9°0' 46.234"	78°37'7.895"	Ancash	Santa	Santa



Anexo 9. Datos de muestreo de lotes compilados

N°	De la planta y del Lote						Del pescado			Del líquido de gobierno					De la lata	
	Zona	Región	Tamaño	N° de latas	Fecha de producción	Presentación		Zona FAO de pesca	Fecha de Recepción	Sistema almacén.	Tipo de Liquido	Especie	Región de origen	Fecha de Recepción	Sistemas Almacén.	Región de origen
1	Cent.	Chimbote	174c x 48u	8352	23/10/2015	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	22/10/2015	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	22/10/2016	Latas 18l	Lima
2	Cent.	Chimbote	110C x 48u	5280	13/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	13/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	07/07/2016	Dinos metálicos	Lima
3	Cent.	Chimbote	270c x 48u	12960	03/09/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	02/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	03/09/2016	Baldes 20l	Lima
4	Cent.	Chimbote	115c x 48u	5520	06/09/2016	Grated	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	05/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	02/09/2016	Baldes 18l	Lima
5	Cent.	Chimbote	1038c x 48u	49824	20/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	18/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	14/08/2016	Latas 18l	Ica
6	Cent.	Callao	117c x 48u	5616	12/08/2016	Trozos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	11/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	24/06/2016	Cilindros de PE	Lima
7	Cent.	Chimbote	440c x 48u	21120	13/08/2016	Trozos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	12/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	08/08/2016	Baldes 18l	Lima
8	Cent.	Chimbote	226c x 48u	10848	30/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	27/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	29/08/2016	Baldes 20l	Lima
9	Cent.	Chimbote	698c x 48u	33504	12/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	11/08/2016	Cajas con h.	Aceite vegetal	Soya	Lima	11/08/2016	Baldes 20l	Lima
10	Cent.	Chimbote	309c x 48u	14832	19/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna	87.1.13	16/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima		Baldes 20l	Lima
11	Nort.	Sechura	115c x 48u	5520	05/07/2016	Filete	1/2 Lb Tuna	87.1.13	02/07/2016	Cajas con h.	Aceite vegetal	Soya	Lima	20/05/2016	BIN	Lima
12	Nort.	Sechura	410c x 48u	19680	06/07/2016	Filete	1/2 Lb Tuna	87.1.13	03/07/2016	Cajas con h.	Aceite vegetal	Soya	Lima	20/05/2016	BIN	Lima
13	Cent.	Callao	365c x 48u	17520	11/08/2016	Trozos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	10/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	10/08/2016	Cilindros de PE	Lima
14	Cent.	Chimbote	1000c x 48u	48000	10/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	10/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	05/08/2016	Latas 18l	Lima
15	Sur.	Pisco	135c x 48u	6480	29/01/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	24/01/2016	Bin con hielo	Aceite vegetal	Girasol	España	09/01/2016	Cilindros de PE	Lima
16	Sur.	Pisco	100c x 48u	4800	02/02/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	27/01/2016	Sistema RSW	Aceite vegetal	Girasol	España		Cilindros de PE	Lima
17	Cent.	Chimbote	997c x 48u	47856	22/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	21/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	18/08/2016	Latas 18l	Lima
18	Cent.	Chimbote	562c x 48u	26976	23/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	22/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	18/08/2016	Latas 18l	Lima
19	Cent.	Chimbote	579c x 48u	27792	17/09/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	16/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	17/09/2016	Baldes 20l	Lima
20	Cent.	Chimbote	755c x 48u	36240	18/08/2016	Trozos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	16/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	09/08/2016	Dinos metálicos	Lima
21	Cent.	Chimbote	892c x 48u	42816	08/09/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	07/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	06/09/2016	Baldes 20l	Chimbote
22	Cent.	Chimbote	612c x 48u	29376	23/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	21/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	14/08/2016	Latas 18l	Chimbote
23	Cent.	Chimbote	564c x 48u	27072	16/09/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	16/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	16/09/2016	Baldes 20l	Chimbote
24	Cent.	Chimbote	174c x 48u	8352	24/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	23/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	06/08/2016	Latas 18l	Lima
25	Cent.	Chimbote	184c x 48u	8832	25/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	24/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	06/08/2016	Latas 18l	Lima
26	Cent.	Chimbote	193c x 48u	9264	26/09/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	25/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Palma y Soya	Lima	07/09/2016	Baldes 18l	Lima
27	Cent.	Chimbote	1001c x 48u	48048	03/09/2016	Trozos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	02/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	28/08/2016	Latas 18l	Lima
28	Cent.	Chimbote	1001c x 48u	48048	04/09/2016	Trozos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	03/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	28/08/2016	Latas 18l	Lima
29	Cent.	Chimbote	1181c x 48u	56688	17/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	16/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	11/08/2016	Latas 18l	Chimbote
30	Cent.	Chimbote	620c x 48u	29760	14/10/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	25/08/2016	cremolada	Aceite vegetal	Soya	Lima	12/10/2016	Latas 18l	Lima
31	Sur.	Pisco	440c x 72u	31680	19/10/2016	Filete	RR 125	87.1.13	15/10/2016	Sistema RSW	Aceite vegetal	Girasol	España	13/10/2016	Cilindros de PE	Lima
32	Sur.	Pisco	352c x 72u	25344	24/10/2016	Filete	RR 125	87.1.13	22/10/2016	Sistema RSW	Aceite vegetal	Girasol	España	13/10/2016	Cilindros de PE	Lima

33	Cent.	Callao	501c x 48u	24048	22/09/2016	Grated	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	22/09/2016	Bin con hielo	Aceite vegetal	Soya	Lima	22/09/2016	Baldes 18l	Lima
34	Cent.	Callao	814c x 48u	39072	23/09/2016	Grated	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	22/09/2016	Bin con hielo	Aceite vegetal	Soya	Lima	22/09/2016	Baldes 18l	Lima
35	Cent.	Callao	1070c x 48u	51360	09/11/2016	Lomitos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	07/11/2016	RSW	Aceite Vegetal	Soya	Lima	27/10/2016	Latas 18l	Lima
36	Cent.	Callao	1122c x 48u	53856	10/11/2016	Lomitos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	08/11/2016	RSW	Aceite Vegetal	Soya	Lima	27/10/2016	Latas 18l	Lima
37	Cent.	Chimbote	461c x 48u	22128	10/10/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	05/10/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	07/10/2016	Baldes 20l	Chimbote
38	Cent.	Chimbote	480c x 48u	23040	12/11/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	10/11/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	07/10/2016	Baldes 20l	Chimbote
39	Cent.	Chimbote	247c x 48u	11856	19/04/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	18/04/2016	Hielo	Aceite vegetal	Soya	Lima	18/04/2016	Baldes 18l	Chimbote
40	Cent.	Chimbote	187c x 48u	8976	08/09/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	07/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	08/09/2016	Baldes 20l	Chimbote
41	Cent.	Chimbote	946c x 24u	22704	08/11/2016	Entero	1 lb Tall A/F	87.1.13	07/11/2016	Hielo	Aceite vegetal	Palma	Lima	22/09/2016	Latas 18l	Chimbote
42	Cent.	Chimbote	340c x 48u	16320	10/10/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	07/10/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	07/10/2016	Latas 18l	Lima
43	Cent.	Chimbote	1750c x 48u	84000	09/11/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	08/11/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	20/10/2016	Latas 18l	Ica
44	Cent.	Chimbote	337c x 48u	16176	10/11/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	08/11/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	20/10/2016	Latas 18l	Ica
45	Cent.	Chimbote	585c x 48u	28080	18/10/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.13	17/10/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	17/10/2016	Latas 18l	Lima
46	Cent.	Chimbote	607c x 24u	14568	11/08/2016	Entero	1 lb Tall A/F	87.1.13	10/08/2016	Hielo	Aceite vegetal	Soya	Lima	11/08/2016	Latas 18l	Lima
47	Cent.	Chimbote	993c x 24u	23832	12/08/2016	Entero	1 lb Tall A/F	87.1.13	11/08/2016	Hielo	Aceite vegetal	Soya	Lima	11/08/2016	Latas 18l	Lima
48	Cent.	Chimbote	287c x 48u	13776	09/08/2016	Trozos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.14	06/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	07/07/2016	Dinos metálicos	Lima
49	Cent.	Chimbote	1000c x 48u	48000	19/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.14	18/08/2016	Cubetas con h.	Aceite vegetal	Soya	Lima	08/09/2016	Latas 18l	Lima
50	Cent.	Callao	19c x 48u	912	05/08/2016	Lomitos	1/2 Lb Tuna	87.1.14	04/08/2016	Cajas con h.	Aceite vegetal	Soya	Lima	16/06/2016	Latas 18l	Lima
51	Cent.	Chimbote	200c x 48u	9600	25/08/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.14	22/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	19/08/2016	Latas 18l	Lima
52	Sur.	Pisco	7182u x 72u	3E+05	01/09/2016	Filete	RR 125	87.1.14	25/08/2016	Sistema RSW	Vegetal	Girasol	Lima	10/08/2016	BIN	Lima
53	Cent.	Chimbote	359c x 48u	17232	20/08/2016	Trozos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.14	14/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	10/08/2016	Latas 18l	Lima
54	Cent.	Chimbote	556c x 48u	26688	03/09/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.14	02/09/2016	RSW	Aceite de girasol	Girasol	Lima	28/08/2016	Latas 18l	Chimbote
55	Cent.	Chimbote	762c x 48u	36576	08/09/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.14	07/09/2016	RSW	Aceite de girasol	Girasol	Lima	28/08/2016	Latas 18l	Chimbote
56	Cent.	Chimbote	239c x 48u	11472	24/08/2016	Trozos	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.14	24/08/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	17/08/2016	Latas 18l	Chimbote
57	Cent.	Chimbote	1087c x 24u	26088	01/10/2016	Entero	1 lb Tall A/F	87.1.14	30/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Palma	Lima	22/09/2016	Latas 18l	Chimbote
58	Cent.	Chimbote	1306c x 24u	31344	10/11/2016	Entero	1 lb Tall A/F	87.1.14	10/11/2016	RSW	Aceite vegetal	Palma	Lima	22/09/2016	Latas 18l	Chimbote
59	Cent.	Chimbote	753c x 48u	36144	18/07/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.14	16/07/2016	Hielo	Aceite vegetal	Soya	Lima	31/07/2016	Latas 18l	Lima
60	Cent.	Chimbote	516c x 48u	24768	21/09/2016	Filete	1/2 Lb Tuna A/F	87.1.23	20/09/2016	RSW	Aceite vegetal	Soya	Lima	06/09/2016	Baldes 20l	Lima

Anexo 10. Formato de informe de resultados de ensayos de laboratorio

Page 3 of 40

DATA REPORT

Client: SANIPES
 Client ID: 015311
 PRL ID: PR164661

Contact: Alfonso Vargas Huaco
 Date Extracted: 05-Jan-17
 Date Analysed: 12-Jan-17

DIOXINS		ng/kg	DL ng/kg
Congeners		ND	0.03
2,3,7,8-TCDD		ND	0.03
1,2,3,7,8-PeCDD		ND	0.03
1,2,3,4,7,8-HxCDD		ND	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD		ND	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD		ND	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		ND	0.1
OCDD		9.5	0.3

Surrogate Recoveries		%
		30
		66
		120
		124
		-
		92
		92

WHO-TEQs (ND=0)		ng/kg	ng/kg (ND=DL)
		ND	0.03
		ND	0.03
		ND	0.01
		ND	0.01
		ND	0.01
		ND	0.001
		0.00285	0.00285

FURANS		ng/kg	DL ng/kg
Congeners		ND	0.03
2,3,7,8-TCDF		ND	0.07
1,2,3,7,8-PeCDF		ND	0.07
2,3,4,7,8-PeCDF		ND	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF		ND	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF		ND	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF		ND	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF		ND	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		ND	0.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		ND	0.2
OCDF		ND	0.2

Surrogate Recoveries		%
		42
		52
		64
		112
		100
		120
		100
		120
		94
		-

WHO-TEQs (ND=0)		ng/kg	ng/kg (ND=DL)
		ND	0.003
		ND	0.0021
		ND	0.01
		ND	0.01
		ND	0.01
		ND	0.002
		ND	0.002
		ND	0.0008

Dioxin-like PCBs		IUPAC #	ng/kg	DL ng/kg
3,4,4',5'-TeCB	PCB 81	5.2	1	
3,3',4,4'-TeCB	PCB 77	11	1	
2,3',4,4',5'-PeCB	PCB 123	ND	3	
2,3',4,4',5'-PeCB	PCB 118	7.8	3	
2,3,4,4',5'-PeCB	PCB 114	ND	3	
2,3,3',4,4'-PeCB	PCB 105	ND	3	
3,3',4,4',5'-PeCB	PCB 126	ND	1	
2,3',4,4',5,5'-HxCB	PCB 167	ND	3	
2,3,3',4,4',5,5'-HxCB	PCB 156	4.9	3	
2,3,3',4,4',5'-HxCB	PCB 157	ND	3	
3,3',4,4',5,5'-HxCB	PCB 169	4.6	1	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	PCB 189	ND	3	

Surrogate Recoveries		%
		42
		48
		32
		30
		20
		34
		44
		42
		72
		64
		132
		62

WHO-TEQs (ND=0)		ng/kg	ng/kg (ND=DL)
		1.56E-03	1.56E-03
		1.10E-03	1.10E-03
		ND	9.00E-05
		2.34E-04	2.34E-04
		ND	9.00E-05
		ND	9.00E-05
		ND	1.00E-01
		ND	9.00E-05
		1.47E-04	1.47E-04
		ND	9.00E-05
		1.38E-01	1.38E-01
		ND	9.00E-05

Marker PCBs		IUPAC #	ng/kg	DL ng/kg
2,4,4'-TrCB	PCB 28	6.4	3	
2,2',5,5'-TeCB	PCB 52	5.6	3	
2,2',4,5,5'-PeCB	PCB 101	7.2	3	
2,2',4,4',5,5'-HxCB	PCB 153	19	3	
2,2',3,4,4',5'-HxCB	PCB 138	15	3	
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	PCB 180	18	3	

Surrogate Recoveries		%
		38
		44
		60
		56
		50
		54

	Lower Bound	Upper Bound
Total PCDD/PCDF TEQ (ng TEQ/kg)	0.0029	0.16
Total PCB TEQ (ng TEQ/kg)	0.14	0.24
PCDD/F & PCB TEQ (ng TEQ/kg)	0.14	0.41

ND - none detected


 Tel (604) 532-8711 | Fax (604) 532-8712 | info@paciforlabs.com | paciforlabs.com
 Pacific Rim Laboratories Inc. - # 103, 19575 - 55A Ave. Surrey, BC V3S 8P8 Canada

Page 1 of 40

SAMPLE RECEIPT FORM / CHEMICAL ANALYSIS FORM

FILE #: PR164661 CLIENT: Unidad de Abastecimiento, Oficina de Administración
 Organismo Nacional de Sanidad Pesquera, SANIPES
 Av. Domingo Orué No. 165, 7mo piso - Surquillo,
 Lima - Perú

Phone: (511) 213-8570 Anexo 7013

RECEIVED BY: M.A. Wright DATE/TIME: December 30, 2016 (1:40 p.m.)
 CONDITION: good, 16.0°C

# of Containers	Sample Type	Sample (Client Codes)	Lab Codes	Test Requested
1	Tissue	015311	PR164661	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015314	PR164662	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015331	PR164663	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015317	PR164664	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015341	PR164665	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015322	PR164666	PCDD/F, PCB
1	Tissue	000004	PR164667	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015354	PR164668	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015351	PR164669	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015327	PR164670	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015320	PR164671	PCDD/F, PCB
1	Tissue	000001	PR164672	PCDD/F, PCB
1	Tissue	011424	PR164673	PCDD/F, PCB
1	Tissue	011421	PR164674	PCDD/F, PCB
1	Tissue	018812	PR164675	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015344	PR164676	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015334	PR164677	PCDD/F, PCB
1	Tissue	013131	PR164678	PCDD/F, PCB
1	Tissue	013134	PR164679	PCDD/F, PCB
1	Tissue	009251	PR164680	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015358	PR164681	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015330	PR164682	PCDD/F, PCB
1	Tissue	008882	PR164683	PCDD/F, PCB
1	Tissue	008885	PR164684	PCDD/F, PCB
1	Tissue	008888	PR164685	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015363	PR164686	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015374	PR164687	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015371	PR164688	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015377	PR164689	PCDD/F, PCB
1	Tissue	015382	PR164690	PCDD/F, PCB

STORAGE: Stored at 4°C.

ANALYTES: HRGC/HRMS analysis for polychlorinated dibenzo(p)dioxins and dibenzofurans (PCDD/F), and polychlorinated biphenyls (PCB).

SPECIAL INSTRUCTIONS: None.


 Tel (604) 532-8711 | Fax (604) 532-8712 | info@paciforlabs.com | paciforlabs.com
 Pacific Rim Laboratories Inc. - # 103, 19575 - 55A Ave. Surrey, BC V3S 8P8 Canada
 Form Name: SRR-012-11-08-07 DGH

Anexo 11. Resultados compilados de análisis de laboratorio de muestras para PCDDs y PCDFs

N°	Zona	Región	Zona FAO de pesca	PCDD (ng/kg)							PCDF (ng/kg)										PCDD/PCDF WHO- TEQ's 2015 (ng TEQ/kg)	
				2,3,7,8 TCDD	1,2,3,7, 8 PeCDD	1,2,3,4, 7,8 HxCDD	1,2,3,6,7, 8 HxCDD	1,2,3,7,8, 9 HxCDD	1,2,3,4,6, 7,8 HpCDD	OctaC DD	2,3,7,8 -TCDF	1,2,3,7, 8- PeCDF	2,3,4,7,8- PeCDF	1,2,3,4,7, 8- HxCDF	1,2,3,6,7, 8- HxCDF	1,2,3,7,8, 9- HxCDF	2,3,4,6,7, 8- HxCDF	1,2,3,4,6, 7,8- HpCDF	1,2,3,4,7, 8,9- HpCDF	OCDF	Límite Inferior	Límite Superior
1	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
2	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
3	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
4	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
5	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
6	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
7	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
8	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	1.4	ND	7.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.14228	0.29344
9	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
10	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.24	ND	0.00024	0.16165	
11	Nort.	Sechura	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
12	Nort.	Sechura	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
13	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
14	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
15	Sur.	Pisco	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
16	Sur.	Pisco	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
17	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
18	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
19	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.41	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00012	0.16128
20	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
21	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00042	0.16158
22	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
23	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
24	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	0.18	ND	ND	ND	0.36	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01811	0.16927
25	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
26	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
27	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
28	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
29	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
30	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
31	Sur.	Pisco	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
32	Sur.	Pisco	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125

33	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
34	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
35	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
36	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
37	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
38	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
39	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
40	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
41	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
42	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
43	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
44	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
45	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
46	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
47	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
48	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	9.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00285	0.16401
49	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	5.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00153	0.16269
50	Cent.	Callao	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
51	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
52	Sur.	Pisco	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
53	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
54	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	0.47	1.9	ND	ND	ND	0.24	ND	0.31	ND	0.42	0.44	1.2	0.06923	0.20533
55	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	0.13	0.61	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00148	0.16164
56	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
57	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.24	7.2E-05	0.16126
58	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
59	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125
60	Cent.	Chimbote	87.1.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.16125

Anexo 12. Resultados compilados de análisis de laboratorio de muestras para PCBs similares a las dioxinas

N°	Zona	Región	Zona FAO de pesca	PCB Dioxin-like (ng/kg)												PCB's dl WHO- TEQ's 2015 (ng TEQ/kg)		PCDD/PCDF/PCB's dl WHO-TEQ's 2015 (ng TEQ/kg)	
				PCB 81	PCB 77	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 126	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 169	PCB 189	Límite Inferior	Límite Superior	Límite Inferior	Límite Superior
1	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	6.4	ND	0.00019	0.131222	0.000192	0.292472							
2	Cent.	Chimbote	87.1.13	9.7	13	ND	13	ND	ND	ND	6.1	ND	ND	9.8	ND	0.29878	0.399323	0.298783	0.560573
3	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	8.6	ND	5.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.2	ND	0.15702	0.257952	0.157022	0.419202
4	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	7.9	ND	14	ND	ND	ND	3.5	4	ND	ND	ND	0.00144	0.132185	0.001435	0.293435
5	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7	ND	0.21	0.31112	0.21	0.47237
6	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	9.5	ND	0.00029	0.131315	0.000285	0.292565							
7	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	11	ND	0.00033	0.13136	0.00033	0.29261							
8	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.13112	0.14228	0.42456
9	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.13112	0	0.29237
10	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	8.4	ND	0.00025	0.131282	0.002652	0.292932							
11	Nort.	Sechura	87.1.13	ND	2.6	ND	0.00026	0.13128	0.00026	0.29253									
12	Nort.	Sechura	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.13112	0	0.29237
13	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.13112	0	0.29237
14	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	4.4	ND	0.00013	0.131162	0.000132	0.292412							
15	Sur.	Pisco	87.1.13	ND	ND	ND	7.4	ND	0.00022	0.131252	0.000222	0.292502							
16	Sur.	Pisco	87.1.13	ND	1	ND	18	ND	6.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00083	0.131669	0.000829	0.292919
17	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	7.5	ND	0.00023	0.131255	0.000225	0.292505							
18	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	5.2	ND	0.00016	0.131186	0.000156	0.292436							
19	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	4.5	ND	0.00014	0.131165	0.000234	0.292424							
20	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	5.3	ND	0.00016	0.131189	0.000159	0.292439							
21	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	7.6	ND	0.00023	0.131258	0.000648	0.292838							
22	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	5.3	ND	0.00016	0.131189	0.000159	0.292439							
23	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	7.1	ND	0.00021	0.131243	0.000213	0.292493							
24	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	6.1	ND	0.00018	0.131213	0.018291	0.300481							
25	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.13112	0	0.29237
26	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	5	ND	0.00015	0.13118	0.00015	0.29243							
27	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	4.2	ND	0.00013	0.131156	0.000126	0.292406							
28	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	8.8	ND	3.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00037	0.131306	0.000366	0.292556
29	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	4.6	ND	0.00014	0.131168	0.000138	0.292418							
30	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	8.5	ND	3.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00037	0.131309	0.000369	0.292559
31	Sur.	Pisco	87.1.13	ND	ND	ND	5.5	ND	0.00017	0.131195	0.000165	0.292445							
32	Sur.	Pisco	87.1.13	ND	ND	ND	4.7	ND	0.00014	0.131171	0.000141	0.292421							
33	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	8.8	ND	3.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00037	0.131306	0.000366	0.292556

34	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.13112	0	0.29237
35	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	5.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00016	0.131186	0.000156	0.292436
36	Cent.	Callao	87.1.13	ND	ND	ND	7.7	ND	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00035	0.131291	0.000351	0.292541
37	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	8.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00026	0.131285	0.000255	0.292535
38	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	5.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00016	0.131189	0.000159	0.292439
39	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	8.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00025	0.131276	0.000246	0.292526
40	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	4.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00013	0.131162	0.000132	0.292412
41	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	9.8	ND	3.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0004	0.131342	0.000402	0.292592
42	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00024	0.13127	0.00024	0.29252
43	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	8.6	ND	3.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00035	0.131294	0.000354	0.292544
44	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	7.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00023	0.131264	0.000234	0.292514
45	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.13112	0	0.29237
46	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	15	ND	4.4	ND	ND	3.9	ND	ND	ND	0.0007	0.131549	0.000699	0.292799
47	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	ND	28	ND	6.3	ND	4.2	4	ND	ND	ND	0.00128	0.132035	0.001275	0.293285
48	Cent.	Chimbote	87.1.14	5.2	11	ND	7.8	ND	ND	ND	ND	4.9	ND	4.6	ND	0.14104	0.241581	0.143891	0.405591
49	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	6.9	ND	7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0009	0.13183	0.00243	0.29452
50	Cent.	Callao	87.1.14	ND	ND	ND	8.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00026	0.131285	0.000255	0.292535
51	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	3.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.6E-05	0.131126	0.000096	0.292376
52	Sur.	Pisco	87.1.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0.13112	0	0.29237
53	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	6.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00019	0.131216	0.000186	0.292466
54	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	7.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00023	0.131258	0.069458	0.336588
55	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	6.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0002	0.131234	0.001687	0.292877
56	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	4.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00013	0.131156	0.000126	0.292406
57	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	19	ND	7.9	ND	ND	3.1	ND	ND	ND	0.0009	0.13175	0.000972	0.293012
58	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	24	ND	7.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00096	0.131897	0.000957	0.293147
59	Cent.	Chimbote	87.1.14	ND	ND	ND	7.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00022	0.131252	0.000222	0.292502
60	Cent.	Chimbote	87.1.23	ND	ND	ND	7.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00023	0.131261	0.000231	0.292511

Anexo 13. Resultados compilados de análisis de laboratorio de muestras para PCBs

N°	Zona	Región	Zona FAO de pesca	PCB non Dioxins-likes (ng/kg)						TOTAL
				PCB n° 28	PCB n° 52	PCB n° 101	PCB no.153	PCB no.138	PCB no.180	
1	Cent.	Chimbote	87.1.13	5.9	6.4	8.1	18	17	7.8	63.2
2	Cent.	Chimbote	87.1.13	6.3	7	9	24	14	33	93.3
3	Cent.	Chimbote	87.1.13	5.8	6	5	23	12	17	68.8
4	Cent.	Chimbote	87.1.13	6.2	6.6	12	29	17	18	88.8
5	Cent.	Chimbote	87.1.13	10	ND	ND	11	12	ND	33
6	Cent.	Callao	87.1.13	8.3	9.4	ND	19	8	ND	44.7
7	Cent.	Chimbote	87.1.13	9.9	6.7	5.2	17	11	12	61.8
8	Cent.	Chimbote	87.1.13	7	6.1	ND	6.2	11	11	41.3
9	Cent.	Chimbote	87.1.13	6.6	5.8	7.5	13	9.1	10	52
10	Cent.	Chimbote	87.1.13	5.1	7.2	11	21	12	13	69.3
11	Nort.	Sechura	87.1.13	7.8	6.8	12	23	12	9.4	71
12	Nort.	Sechura	87.1.13	6.3	ND	7.6	22	11	9.3	56.2
13	Cent.	Callao	87.1.13	8.3	6.1	ND	15	ND	ND	29.4
14	Cent.	Chimbote	87.1.13	5.2	6.1	5.4	14	11	5.7	47.4
15	Sur.	Pisco	87.1.13	4.4	4.4	6.7	19	21	9.8	65.3
16	Sur.	Pisco	87.1.13	7	7.5	14	62	54	26	170.5
17	Cent.	Chimbote	87.1.13	6.5	7.6	9.7	26	23	11	83.8
18	Cent.	Chimbote	87.1.13	6.3	7.8	6.9	17	16	8.1	62.1
19	Cent.	Chimbote	87.1.13	5.6	5.8	5.6	12	12	5.7	46.7
20	Cent.	Chimbote	87.1.13	7.5	6.1	6.4	16	13	6.6	55.6
21	Cent.	Chimbote	87.1.13	7.3	5.9	6.9	18	16	8.4	62.5
22	Cent.	Chimbote	87.1.13	5	5.4	7.6	18	15	8.2	59.2
23	Cent.	Chimbote	87.1.13	13	9.2	8.5	20	16	7.2	73.9
24	Cent.	Chimbote	87.1.13	4.4	4.3	6.9	16	15	8.4	55
25	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	ND	3.2	9.9	9.7	4.1	26.9
26	Cent.	Chimbote	87.1.13	4.8	ND	5.1	12	13	5.2	40.1
27	Cent.	Chimbote	87.1.13	3.1	5	5.4	12	11	5.6	42.1
28	Cent.	Chimbote	87.1.13	5.5	6.7	9.4	26	28	14	89.6
29	Cent.	Chimbote	87.1.13	4.9	4.8	6.6	16	14	7	53.3
30	Cent.	Chimbote	87.1.13	3.9	6.8	9.4	28	27	10	85.1
31	Sur.	Pisco	87.1.13	4.8	6.1	7	20	18	7.5	63.4
32	Sur.	Pisco	87.1.13	3.6	4.9	5.6	15	14	7.6	50.7
33	Cent.	Callao	87.1.13	15	10	11	28	24	11	99
34	Cent.	Callao	87.1.13	19	8	10	27	23	10	97
35	Cent.	Callao	87.1.13	5.9	4.3	ND	15	15	8.5	48.7
36	Cent.	Callao	87.1.13	4	3.7	7.7	25	21	11	72.4
37	Cent.	Chimbote	87.1.13	5.9	4.3	4.5	19	21	8.4	63.1
38	Cent.	Chimbote	87.1.13	4.7	ND	ND	17	14	5.8	41.5
39	Cent.	Chimbote	87.1.13	5.5	6.3	9.5	26	25	11	83.3
40	Cent.	Chimbote	87.1.13	4.7	4.3	3.2	11	11	4.4	38.6
41	Cent.	Chimbote	87.1.13	9.1	11	17	40	41	16	134.1
42	Cent.	Chimbote	87.1.13	8	5.7	8.4	20	19	7.3	68.4
43	Cent.	Chimbote	87.1.13	3.8	6	12	26	27	10	84.8
44	Cent.	Chimbote	87.1.13	3.7	6.9	12	34	32	12	100.6
45	Cent.	Chimbote	87.1.13	3.2	4	7	13	16	7	50.2
46	Cent.	Chimbote	87.1.13	ND	4	11	57	57	32	161
47	Cent.	Chimbote	87.1.13	8.2	19	28	81	66	31	233.2
48	Cent.	Chimbote	87.1.14	6.4	5.6	7.2	19	15	18	71.2
49	Cent.	Chimbote	87.1.14	7.6	6.1	4.7	20	14	18	70.4
50	Cent.	Callao	87.1.14	5.8	7.9	6.7	18	14	ND	52.4
51	Cent.	Chimbote	87.1.14	4.5	ND	4.4	9	9.1	3.7	30.7
52	Sur.	Pisco	87.1.14	4.3	4.3	3.3	7.6	5.8	3.4	28.7
53	Cent.	Chimbote	87.1.14	6.7	6.3	6.7	20	19	9.1	67.8
54	Cent.	Chimbote	87.1.14	7.5	7	6.4	18	16	8	62.9
55	Cent.	Chimbote	87.1.14	4.9	3.2	8.3	24	23	13	76.4
56	Cent.	Chimbote	87.1.14	3.1	4	5.3	12	11	5.9	41.3
57	Cent.	Chimbote	87.1.14	14	14	28	74	61	24	215
58	Cent.	Chimbote	87.1.14	9.3	17	26	83	72	39	246.3
59	Cent.	Chimbote	87.1.14	5.6	7.4	11	25	26	11	86
60	Cent.	Chimbote	87.1.23	14	7.2	9.7	24	22	12	88.9