

Adsorbentes de micotoxinas como estrategia de control en las raciones.

Tipos, eficacia e interacciones

Introducción

Las micotoxinas son metabolitos secundarios de los hongos que se producen en condiciones climáticas desfavorables o durante el almacenamiento y transporte de las materias primas y suponen un riesgo potencial para la salud animal y humana (Yannikouris y Jouanny 2002; Jouanny *et al.*, 2005). El desarrollo de los hongos y la posterior contaminación con micotoxinas requiere, en la mayor parte de los casos, un cierto grado de humedad, temperaturas elevadas (25-30°C), la presencia de oxígeno (1-2%) y la disponibilidad de nutrientes. Esta disponibilidad depende, en buena medida, de la integridad de los granos de cereales o leguminosas, de tal manera que la presencia de granos rotos o afectados por insectos u otras plagas permite el acceso de los hongos al interior de éstos para la obtención de nutrientes. De la misma manera, las harinas, donde el acceso de los hongos a los nutrientes es mucho más fácil, incrementan el riesgo de infestación por hongos y la posterior presencia de micotoxinas (CAST, 2003).

Los efectos de las micotoxinas son muy diversos y con frecuencia difusos y comunes entre las distintas micotoxinas. Por ejemplo, reducen la ingestión y consecuentemente la producción (sea la producción de leche o la reducción de la ganancia de peso), afectan a la reproducción con una reducción de la fertilidad y una mayor incidencia de abortos, y la capacidad de respuesta inmunitaria

que conduce a una mayor incidencia de patologías (Lubulwa y Davis, 1994; Akande *et al.*, 2006). En conjunto, tienen consecuencias importantes en la salud del animal, una reducción de la productividad y un aumento en el riesgo de transferencia de las micotoxinas a la cadena alimentaria humana, reduciendo en su conjunto la rentabilidad de la industria (CAST 2003; Yannicouris y Jouanny, 2002).

La presencia de micotoxinas es ubicuita, con más del 25% de los productos agrícolas contaminados (Ayub Shetu Bekete, 2016; Lawlor y Lynch, 2005). De los alimentos de uso frecuente, los cereales son los que más contribuyen a la presencia de micotoxinas, no sólo porque son susceptibles a contener micotoxinas, sino por su contribución a la ingesta total tanto de animales como humanos. Entre ellos, el maíz es el más contaminado, seguido por la cebada, el trigo, el sorgo y el arroz.

Los subproductos de cereales son también de riesgo, ya que suelen concentrar las micotoxinas y pueden contaminarse durante el procesado o posterior almacenamiento. Las leguminosas, aunque en un grado algo inferior, son también fuentes frecuentes de contaminación. Por último, y relevante en muchos casos, la presencia de micotoxinas en forrajes conservados (silos, heno y pajas) constituye una fuente importante de contaminación en la dieta de los rumiantes.

Cuando se consideran las pérdidas ocasionadas por las pérdidas en cultivos, los costes asociados con el control y la prevención y el impacto en la producción animal y la cadena alimentaria, el coste económico se ha estimado en 932 millones de dólares anuales en EEUU. Además, hay que considerar las implicaciones de la presencia de contaminantes en huevos, leche y carne que afectan a la salud humana (CAST, 2003).

A. Kihal y Sergio Calsamiglia

Departamento de Ciencia Animal y de los Alimentos
Servicio de Nutrición y Bienestar Animal
Universitat Autònoma de Barcelona

Principales micotoxinas y sus efectos

Existe una gran variedad de micotoxinas con más de 300 identificadas. Sin embargo, sólo unas 20 tienen alguna afectación en alimentación animal. De estas 20, la mayor parte pertenece a las familias de las aflatoxinas, las ocratoxinas, las fumisininas y los tricotecenos (Figura 1).

Las aflatoxinas son producidas por especies del género *Aspergillus*. Hay cuatro tipos de aflatoxinas: la aflatoxina B1, la aflatoxina B2, la aflatoxina G1 y la aflatoxina G2. Además, estas micotoxinas se hidroxilan durante el proceso de digestión y metabolismo en la vaca lechera y se excretan en la leche como derivados, llamados aflatoxina M1 y M2 (Allcroft y Carnaghan, 1963). Las aflatoxinas son carcinogénicas, hepatotóxicas, teratogénicas e inmunosupresoras (Ciegler, 1975; Thaxton *et al.*, 1974). Las aflatoxinas son probablemente las más estudiadas, posiblemente porque tienen efectos más tóxicos en humanos. A modo orientativo, la Tabla 1 muestra la relación entre la concentración de aflatoxinas en la dieta y las consecuencias productivas.

Las ocratoxinas son un conjunto de micotoxinas producidas por especies del género *Aspergillus* y *Penicillium*. En la actualidad, solo la ocratoxina A (OTA) y B (OTB) son relevantes en la alimentación de los rumiantes. La ocratoxina A es la más frecuente y tóxica y contamina principalmente cereales. Una vez absorbidas, causan nefrototoxicidad, hepatotoxicidad e inmunosupresión (Bennett y Klich, 2003; Surai y Dvorska, 2005). Sin embargo, debido al metabolismo bacteriano ruminal, las ocratoxinas son menos tóxicas en los rumiantes, aunque pueden generar problemas (Eshetu *et al.*, 2016).

Las fumonisinas son una familia de micotoxinas producidas por especies de género *Fusarium*. Estas micotoxinas se clasifican en 2 series: la Serie A, que son amidas (fumonisina A₁, fumonisina A₂) y la Serie B, que son aminas (fumonisina B₁, fumonisina B₂, fumonisina B₃ y fumonisina B₄) (Gelderblom *et al.*, 1992). La fumonisina B₁ y B₂ son las más frecuentes en condiciones de campo y afectan a la funcionalidad del hígado y los riñones (Sydenham *et al.*, 1996).

La zearalenona es una micotoxina no esteroidea producida por especies del género *Fusarium* y tiene efectos similares a los estrógenos femeninos. Como consecuencia, se producen alteraciones de la función reproductiva reduciendo la fertilidad e incrementando el riesgo de abortos (Guevel y Pakdel, 2001). Finalmente, los Tricotecenos son una familia de micotoxinas producidas por especies del género *Fusarium* que afectan a la salud del animal y su productividad. Aunque se han descrito más de 40 derivados, la T-2 y el deoxivalenol (DON o vomitoxina) son las más importantes. Estas micotoxinas producen lesiones en la mucosa intestinal y tienen un importante efecto inmunosupresor (Devegowda y Murthy, 2005).

Además de las consecuencias derivadas de la presencia de micotoxinas en las materias primas, el mismo crecimiento de los hongos deteriora la calidad nutritiva de la materia prima y las micotoxinas pueden afectar a los procesos de digestión, reduciendo la digestibilidad y/o absorción de nutrientes. Estos efectos pueden reducir el valor nutritivo de la dieta y generar pérdidas adicionales sutiles pero económicamente relevantes (Schaeffer y Hamilton, 1991; Wyatt, 2005; Wyatt, (2005). Por último, es importante recordar que la mera presencia de hongos no implica la presencia de micotoxinas, ni su ausencia garantiza que no exista contaminación con micotoxinas (Maurice, 1996).

Figura 1. Estructura química de algunas micotoxinas.

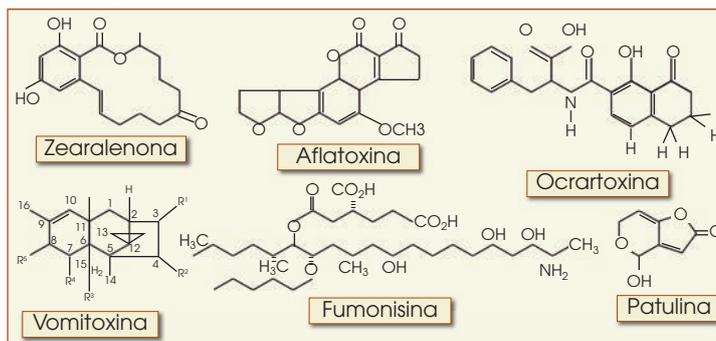


Tabla 1. Relación entre la concentración de aflatoxinas y las pérdidas de leche respecto a una dieta control.

Concentración de Aflatoxinas en la dieta (ppb)	Pérdidas de producción respecto a la dieta control (kg de leche/d)
100	0.65
200	1.20
400	2.50
600	3.70
800	5.00
1000	6.20

Distribución geográfica de las micotoxinas

Las micotoxinas son ubicuitas y pueden encontrarse en la mayor parte del mundo, aunque son más frecuentes en latitudes entre 26° y 35° norte y sur (CAST, 2003). Sin embargo, hay diferencias en la frecuencia y el tipo de toxina según la zona geográfica y cambiante de año en año. Por ejemplo, actualmente la aflatoxina no es la más importante, mientras que deoxivalenol (DON o vomitoxina), zearalenona y fumonisina son en la actualidad las más prevalentes. En el 2013, el 100 % de las muestras de la cosecha de trigo en la Unión Europea dio positivo a la presencia de micotoxinas, el 78 % contenía entre 3 y 11 micotoxinas distintas y el deoxivalenol (DON o vomitoxina) estaba presente en el 78 % de las muestras positivas. En el caso de la cosecha de maíz, también dieron positivas el 100 % de las muestras analizadas y el 93 % contenían entre 6 y 12 micotoxinas distintas. El reciente informe Biomin (Biomin, 2019) analizó 985 muestras de cereales de diferentes países y el 98 % estaban contaminadas con más de 10 micotoxinas y el 97 % contenían micotoxinas producidas por toxinas de fusarium.

En la Tabla 2 se muestra la distribución geográfica de las principales micotoxinas. El nivel de riesgo es alto en Asia y bajo en Medio Oriente. En América del norte, las fumonisinas son más importantes en el maíz y en Europa el deoxivalenol (DON o vomitoxina) es más importante. En términos generales, el riesgo de micotoxicosis en Europa es alto. La preva-

Tabla 2. Distribución geográfica de micotoxinas por continentes (adaptado de Biomin, 2019).

Continente	Micotoxina	Prevalencia, %	Muestras, n
Europa	deoxivalenol (DON o vomitoxina)	63	4392
Norte-América	deoxivalenol (DON o vomitoxina)	67	1780
Sud-América	fumonisina	73	8146
Asia	fumonisina y deoxivalenol (DON o vomitoxina)	82	3374
Oriente Medio	fumonisina	87	176
África	zearalenona, deoxivalenol (DON o vomitoxina) y fumonisina	72	494

lencia de fumonisinas es del 64 % y de deoxinivalenol (DON o vomitoxina) del 58 %. Sin embargo, la prevalencia de zearalonona ha cobrado importancia creciente, presente en la actualidad en un 56 % de las muestras con una contaminación media de 78 ppb y un máximo que alcanza las 9900 ppb.

Identificación y diagnóstico de la presencia de micotoxinas en las materias primas

La identificación del tipo de micotoxina causante de problemas productivos es muy importante, entre otras cosas, porque la afinidad y eficacia de los diferentes tratamientos varía en función de la micotoxina; no todos los tratamientos son igualmente efectivos frente a todas.

El diagnóstico certero de una contaminación por micotoxinas es difícil. En primer lugar, porque los niveles de contaminación necesarios para causar efectos aparentes en los animales no se ha determinado con precisión (Galvano *et al.*, 2005). En segundo lugar, porque los efectos son muy variables dependiendo del tipo de micotoxina, el órgano afectado, el tiempo de exposición, la dosis y el estado fisiológico, sanitario e inmunitario del animal. Además, con frecuencia la afección es subclínica o crónica, y la mayoría de los síntomas que se aprecian son inespecíficos.

Entre los síntomas destacan la pérdida de apetito, la reducción de la producción, alteraciones de la función reproductiva que afectan a la fertilidad y a la incidencia de abortos, y una inmunosupresión cuyas consecuencias dependerán de las condiciones sanitarias del animal y de la explotación. Todo ello dificulta aún más el diagnóstico de la micotoxicosis y, aún más, la identificación de agente causal.

Existen dos problemas principales. Por una parte, la dificultad de realizar un buen muestreo. Con frecuencia, el crecimiento de hongos y la producción de micotoxinas pueden ser muy elevados pero en una zona puntual del silo, sea de materias primas o de forrajes. Whitaker *et al.* (1974) mostraron que el 88 % de los errores asociados a los resultados de un estudio de micotoxinas estaba asociado a errores de muestreo, un 10 % a la constitución de la submuestra y solo un 2 % estaban relacionados con errores analíticos. En un estudio de 10 muestras de 5 kg cada una de una materia prima (concentrado), los valores de aflatoxinas variaron entre 0 y 69 ppb. Acosta y Rodríguez (2009) hizo un estudio similar para llegar a la conclusión que la concentración de micotoxinas en un silo de maíz es muy variable dependiendo de la zona del silo muestreada, variando entre 2 y 1200 ppb. En vista de esta variabilidad, el muestreo de un silo o la ración unificada a nivel de granja debe considerar los siguientes pasos:

- Tomar al menos 30 muestras distintas (100 g cada una) representativas de toda la cara del silo o de toda la dieta unificada.
- Mezclar bien todas las submuestras y seleccionar 1 kg de muestra final para mandar al laboratorio.
- Si la muestra es húmeda, hay que intentar eliminar en la medida de lo posible todo el aire de la muestra y enviarlo para análisis con la mayor celeridad posible.

Desde el punto de vista analítico, existen dos tipos de metodologías.

- El test de ELISA: es un test relativamente rápido y barato que da una idea semi-cuantitativa y de fiabilidad limitada. Puede ser útil para eliminar la posibilidad de una micotoxicosis, pero es menos adecuado para cuantificar la concen-

tración de micotoxinas y su posible responsabilidad cuando aparecen problemas. Debido a que la presencia de micotoxinas es muy frecuente y la estrategia de prevención está supeeditada a la dosis y el tipo de micotoxina presente en la materia prima o la dieta, su utilidad en condiciones de campo es limitada.

- Otras técnicas analíticas como la cromatografía líquida o de gases son mucho más precisas. Cuando estas se combinan con espectrofotometría de masas, la capacidad de detección es muy buena. Sin embargo, estas metodologías son caras y lentas.

Estrategias de control de micotoxinas en las materias primas

Las estrategias de prevención de la contaminación con micotoxinas pueden ser medidas pre-cosecha o post-cosecha. Las medidas de control previas a la cosecha incluyen:

- Medidas preventivas durante el cultivo: incluyen la reducción de los factores estresantes en campo, el control de plagas, la prevención de la sequía, la humedad excesiva, temperaturas extremas o enfermedades.
- Medidas preventivas durante la cosecha: evitar la cosecha tardía, evitar la cosecha con un exceso de humedad (y en su caso, realizar un secado previo al almacenamiento) y evitar la producción de silos de forrajes con poca humedad, un llenado del silo lento y/o un prensado inadecuado. El uso de coberturas impermeables al oxígeno y aditivos conservantes son opciones adecuadas en función de las condiciones climáticas y de producción.
- Medidas preventivas durante la utilización de la ración: hay que evitar comederos sucios, consumo lento de materias primas húmedas y el almacenamiento inadecuado de materias primas (incluidos los forrajes secos).

En esta sección, sin embargo, se presentan y discuten las estrategias de prevención de las intoxicaciones una vez las micotoxinas ya están presentes en la dieta (prevención post-cosecha). Cuando las micotoxinas ya están presentes en los alimentos, es necesario implementar estrategias de control para minimizar los efectos negativos. Como el diagnóstico no es fácil, es útil conocer la incidencia en función de la zona geográfica, las condiciones climáticas y el alimento sospechoso, ya que pueden orientar el proceso de decisión sobre cómo proceder en la prevención. Existen dos aproximaciones:

- Tratar las materias primas durante su preparación previa a la ingestión por parte del animal.
- Utilizar secuestrantes de micotoxinas que actuarán una vez el animal haya ingerido el alimento contaminado.

Para tratar las materias primas se pueden utilizar métodos físicos, químicos o biológicos. La mayor parte de ellos pueden destruir o inactivar parcialmente las micotoxinas, pero raras veces las eliminan en su totalidad (Galvano *et al.*, 2001). Además, la mayoría de estos métodos tienen efectos colaterales en la calidad de la materia prima, lo que con frecuencia puede limitar su uso.

Tratamientos físicos

Dentro de los tratamientos físicos, pueden utilizarse los térmicos o radiaciones. El tratamiento térmico es una estrategia efectiva, pero requiere temperaturas superiores a los 160 °C (Karlavzky, 2016). Lee (1989) redujo la carga de micotoxinas

entre un 45 y 83 %. Raters y Matissek (2008) redujeron la carga de la aflatoxina B₁ después de un tratamiento con temperaturas de 160 °C. El tratamiento térmico a temperaturas elevadas también fue efectivo frente a la ocratoxina (Oliveira *et al.*, 2013). Sin embargo, en todos los casos, la mayor parte de las micotoxinas son bastante estables a los tratamientos a temperatura elevada, su inactivación es frecuentemente parcial y las condiciones de tratamiento afectan a la calidad nutritiva de los alimentos tratados.

Los tratamientos con ondas también han mostrado una eficacia relativa. Las microondas aplicadas durante 10 minutos pueden reducir en un 32 % la carga de aflatoxinas y el efecto es mayor cuando se utilizan radiaciones gamma (reducción de entre el 11 y el 43 %; Di Stefano *et al.*, 2014). Por otra parte, los tratamientos con rayos ultravioleta redujeron el contenido de patulina entre el 5 y el 73 % (Assatarakul *et al.*, 2012). La fotodegradación por exposición al sol también reduce los niveles de micotoxinas alrededor del 40 % en 3 horas y el 75 % en 30 h. De hecho, la luz solar es más efectiva que otras radiaciones (Herzallah *et al.* 2008).

Tratamientos químicos

Los tratamientos químicos son otra alternativa efectiva para la destrucción de micotoxinas. La amonización es el proceso más estudiado y particularmente efectivo cuando se utiliza simultáneamente con altas temperaturas y presión, particularmente frente a la aflatoxina B₁. Sin embargo, no es efectivo frente a otras micotoxinas. A pesar de la eficacia técnica del proceso, el coste es elevado, durante el procesado se produce un deterioro importante de la calidad nutritiva de las materias primas y al final, aparecen residuos químicos que, en conjunto, limitan su utilización en condiciones de campo (Huwig *et al.*, 2001).

Los agentes oxidantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno o el bisulfito sódico también son eficaces en la detoxificación de alimentos contaminados con micotoxinas (Kabak *et al.*, 2006; Huwig *et al.*, 2001). Sin embargo, estos métodos no están autorizados para su uso en la UE cuando los alimentos están destinados al consumo humano, ya que deterioran las cualidades nutricionales del alimento y generan residuos potencialmente mutagénicos.

Tratamientos biológicos

Finalmente, existe la posibilidad de utilizar métodos biológicos. Algunas plantas medicinales, especias, hierbas o enzimas pueden contribuir a la detoxificación de micotoxinas en los alimentos, aunque su aplicación en condiciones de campo es aún compleja y cara e inactiva sólo parcialmente las micotoxinas (Velazahan *et al.*, 2010; Panda y Mehta, 2013; Heintz *et al.*, 2010; Pitout, 1969). Alternativamente, se han identificado algunos microorganismos que son capaces de reducir el contenido de micotoxinas durante los procesos de fermentación. Por ejemplo, algunas bacterias lácticas detoxifican la aflatoxina M1 durante la fermentación de la leche (Karlovyzky, 2016). Pero, una vez más, su aplicación como medida preventiva en la alimentación animal es limitada.

A efectos prácticos, las estrategias de reducción de la carga de micotoxinas en las materias primas destinadas al consumo animal son de difícil aplicación por su efectividad relativa, su complejidad, su coste y/o sus efectos colaterales (deterioro del valor nutritivo y aparición de residuos tóxicos post-tratamiento).

Los adsorbentes de micotoxinas

La alternativa a estos tratamientos pre-ingestión es el uso de adsorbentes o sequestrantes de micotoxinas (Ramos *et al.*, 1996a). Estos sequestrantes están considerados como una de las estrategias de control de micotoxinas más efectiva (Devegowda y Murthy, 2005). Los sequestrantes adsorben las micotoxinas en el tracto gastrointestinal y evitan su absorción, siendo finalmente eliminadas por las heces (Gimeno y Martins, 2007). Existen dos tipos de sequestrantes: los "simples", que contienen un solo componente, y los "complejos" que contienen otros elementos. Un buen sequestrante de micotoxinas debe cumplir una serie de requisitos:

- Demostrar una buena eficacia de adsorción de micotoxinas *in vitro* e *in vivo*. Aunque los estudios *in vitro* son muy útiles en las primeras etapas de desarrollo de los adsorbentes de micotoxinas, es importante que los estudios de eficacia consideren las posibles interacciones que pueden ocurrir *in vivo*.
- Tener un nivel de inclusión en piensos relativamente bajo (1-2 kg/Tn).
- Formar complejos estables con las micotoxinas en un abanico de pH amplio que represente las condiciones fisiológicas de tal manera que pueda mantener la micotoxina adsorbida a lo largo de todo el tracto gastrointestinal.
- Tener una afinidad alta para permitir un buen grado de adsorción a concentraciones bajas de micotoxinas y evitar interacciones con otros nutrientes.
- Tener una capacidad de adsorción alta que permita utilizar dosis relativamente bajas del adsorbente.
- Ser capaces de establecer la adsorción de forma rápida, antes de que la micotoxina se absorba en el tracto gastrointestinal.
- Idealmente, deberían ser de amplio espectro, aunque esta característica no es frecuente.

En general, los adsorbentes se clasifican en minerales (arcillas y carbón activo) y orgánicos (fibras vegetales, extractos de levaduras y bacterias).

Los adsorbentes de micotoxinas tienen una naturaleza muy diversa y son difíciles de clasificar en una estructura rígida. Una clasificación general dividiría los adsorbentes en inorgánicos (silicatos y carbón activo) y orgánicos (paredes celulares de levaduras, fibras y bacterias).

Adsorbentes minerales

Los silicatos son minerales que combinan el dióxido de silice con otros óxidos de metal. Suelen clasificarse en función de su estructura: los filosilicatos (con estructura laminar) y los tectosilicatos (con estructuras más complejas). Las arcillas son un subgrupo de filosilicatos con estructuras laminares o tubulares menores de 2 micras con unas características fisicoquímicas especiales. Las arcillas se clasifican en función del mineral dominante (aluminio, magnesio, silice, etc.) y la organización dentro de las láminas (con láminas tetraédricas o con láminas octaédricas; Whitlow, 2006). Las láminas tetraédricas de silicatos se forman por la coordinación de silicatos con oxígeno. El silice se localiza en el centro de la lámina tetraédrica y se rodea de cuatro átomos de oxígeno.

Como esta estructura está eléctricamente descompensada (SiO₄)⁴⁻, un oxígeno debe enlazarse con un catión (Figura 2; Theng, 1974). El catión (aluminio, calcio o magnesio) se localiza en el centro de la lámina octaédrica y se rodea de ocho átomos hidroxilo (Figura 2).

El mineral se forma por la superposición de láminas tetraédricas y octaédricas. Según la organización estructural de las diferentes capas, las 2:1 tienen dos láminas tetraédricas y una octaédrica en el medio. Las estructuras 1:1 se forman por una lámina tetraédrica y otra octaédrica (Figura 3). En estas láminas, las valencias libres, generalmente negativas, del espacio inter-laminar atraen cationes. Estos cationes son intercambiables y determinan la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de la arcilla.

Los mecanismos de adsorción de las arcillas están relacionados con iones dipolares de los grupos carbonilos de las micotoxinas y los cationes (Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Al^{2+} , etc.). Los cationes están presentes en tres lugares de las arcillas: en el espacio inter-laminar, en las mismas láminas y en la periferia de las arcillas como iones descoordinados.

En condiciones de baja humedad las micotoxinas se unen a los cationes a través de los grupos carbonilos por intercambio del ion-dipolo. En condiciones de mayor humedad-hidratación, el espacio inter-laminar tiende a aumentar su espacio en un 10 %, donde las moléculas de hidrógeno del agua se unen a las micotoxinas a través del intercambio ion-dipolo para forma un complejo H-carbonil oxígeno-catión (Deng *et al.*, 2010; Deng y Szczerba, 2011). Las principales arcillas utilizadas por su capacidad de adsorción son las bentonitas, la montmorillonita y otras arcillas que no están bien caracterizadas.

La bentonita (nombre mineralógico de la smectita) está formada por láminas de silicato 2:1 y una arcilla formada principalmente por montmorillonita. Una de las propiedades relevantes de las bentonitas es su capacidad de expandir el espacio inter-laminar, debido a que la baja carga aniónica hace que la fuerza que mantienen a las láminas unidas sea débil. Así, el espacio inter-laminar varía en función de catión introducido y el grado de hidratación.

En condiciones de deshidratación, los espacios inter-laminares son pequeños (0.95-1.0 nm), y en condiciones de hidratación máxima pueden incrementar el espacio inter-laminar en decenas de nanómetros. Estas condiciones permiten a las bentonitas secuestrar micotoxinas (Sánchez *et al.*, 2012). Las bentonitas a dosis elevadas son efectivas frente a la toxina T-2 (Smith, 2005). También son efectivas en el secuestro de la aflatoxina B1, especialmente las bentonitas sódicas, ya que el espacio inter-laminar es grande, en contraste con las bentonitas de calcio, donde el espacio inter-laminar es más pequeño y no permite el secuestro de aflatoxina B1. Sin embargo, Díaz (2004) y Ramos *et al.* (1996b) demostraron que las bentonitas eran menos eficientes en la adsorción de zearalona, deoxinivalenol o vomitoxina (DON).

La montmorillonita, que es el constituyente principal de las bentonitas, es una hidroxil-silicato de sodio-calcio-aluminio-magnesio hidratado (Whitlow, 2006). La montmorillonita no cristaliza, ya que las láminas se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals. La penetración del agua y los cationes en el espacio inter-laminar es, entonces, relativamente fácil, lo que favorece su expansión y la dotan de un coeficiente de intercambio iónico elevado (80-120 meq/100 g). Estas características le confieren la capacidad de absorber micotoxinas. La montmorillonita tiene la capacidad de adsorber aflatoxina B1 y reducir los niveles de aflatoxina M1 en leche sin afectar a su calidad (Maki *et al.*, 2016).

Abdel-Wahhab *et al.* (2005) observó que la montmorillonita también es eficaz en la adsorción

Figura 2. Estructura molecular de las láminas tetraédricas y octaédricas.

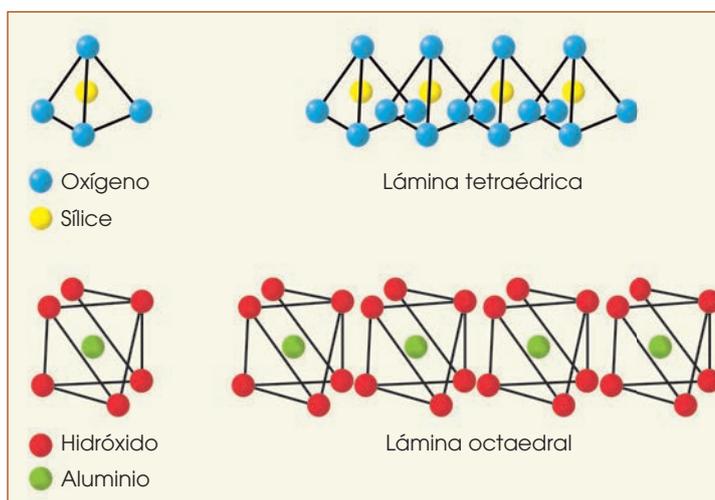
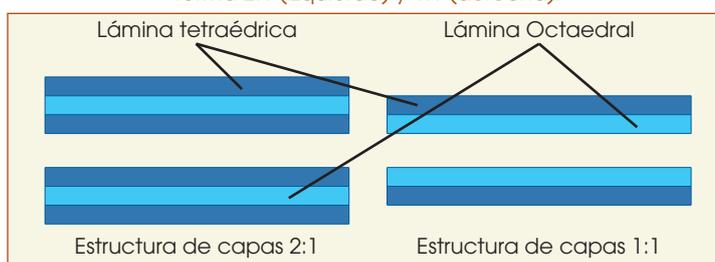


Figura 3. Estructura tetraédrica y octaédrica de las láminas en forma 2:1 (izquierda) y 1:1 (derecha).



de la sterigmatocistina, una micotoxina similar a la aflatoxina. Por el contrario, su capacidad de secuestrar zearalona y deoxinivalenol (DON o vomitoxina) es menor.

Los tectosilicatos están formados por cantidades variables de sepiolita, zeolita y clinoptilolita. Estructuralmente son un conjunto de múltiples cadenas organizadas tridimensionalmente que generan poros. Los tectosilicatos se forman por la unión de láminas tetraédricas de óxido de silice (SiO_4) y aluminio (AlO_4) entre las cuales se intercalan iones de calcio y sodio.

El silicato de sodio-silicato-aluminio-calcio hidratado (HSCAS) adquiere la capacidad de adsorción de micotoxinas. La elevada capacidad de intercambio de cationes de los HSCAS permite un elevado potencial de secuestro. Los HSCAS son selectivos para las aflatoxinas y fumonisinas, pero no para otras micotoxinas (Phillips *et al.*, 1988). Smith (2005) confirmó estos resultados al observar una reducción de los efectos negativos de la intoxicación con micotoxinas posterior a la administración de HSCAS, pero la capacidad de adsorber otras micotoxinas como las ocratoxinas, la T-2 y el deoxinivalenol (DON o vomitoxina) fue mucho menor (Huff *et al.*, 1992; Kubena *et al.*, 1990; Watts *et al.*, 2003).

El carbón activo es un polvo insoluble formado por la pirólisis de compuestos orgánicos y producidos mediante un proceso de activación que permite el desarrollo de estructuras muy porosas (Figura 4). La estructura de poros permite aumentar la superficie total del carbono activo para alcanzar niveles por encima de los 500 m^2/g (Galvano *et al.*, 2001). También existe el carbón súper-activado, que tiene una superficie mucho mayor (3500 m^2/g , Ramos *et al.*, 1996a). Las propiedades del carbón activo dependen de la materia prima y el proceso de activación utilizado. El mecanismo de adsorción

del carbón activo se basa en interacciones débiles entre grupos aromáticos de las micotoxinas y el entorno hidrofóbico en el interior de los poros del carbón activo. La elevada superficie de intercambio disponible en el carbón activo permite una capacidad de adsorción elevada (Ramos y Hernández, 1996). Sin embargo, las interacciones son poco específicas, lo que puede resultar en la retención o secuestro de otros nutrientes esenciales (vitaminas, ácidos orgánicos, proteínas, etc.; Galvano *et al.*, 2005). La capacidad de secuestrar depende del tamaño de los poros, del área disponible de interacción, de la dosis y de la estructura de la micotoxina. El carbón activo se ha estudiado principalmente como secuestrante de zearalona y deoxinivalenol (DON o vomitoxina), aunque también puede adsorber aflatoxinas a niveles de inclusión altos (Hatch *et al.*, 1982; Döll *et al.*, 2004).

Sin embargo, estudios posteriores han cuestionado la capacidad del carbón activo de secuestrar aflatoxinas. Díaz *et al.* (2004) observaron que la adsorción de aflatoxinas era mínima cuando las dosis de carbón activo eran bajas. Otros estudios en pollos y pavos sugieren que la eficacia del carbón activo para el secuestro de aflatoxinas es mucho menor que el de las arcillas (Edrington *et al.*, 1996; 1997). El carbón activo también tiene una capacidad elevada de secuestrar acratoxinas, zearalona, fumonisina y deoxinivalenol (DON o vomitoxina).

Figura 4. Estructura de los microporos del carbón activo (Sánchez *et al.*, 2012).

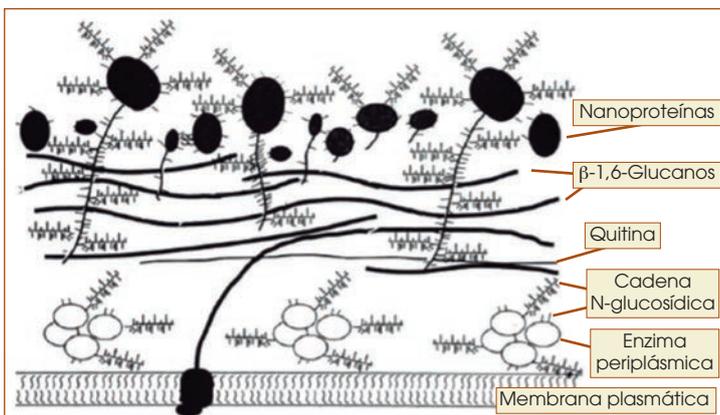


Adsorbentes orgánicos

Existen tres tipos principales de adsorbentes orgánicos: las paredes celulares de levaduras, las microfibras ionizadas, y las bacterias.

Las paredes de las levaduras como *S. cerevisiae* están compuestas por β -D-glucanos, glucomanos y mananoproteínas (Figura 5; Kogan y Kocher, 2007). Las paredes celulares de las levaduras tienen

Figura 5. Estructura de la pared celular de las levaduras (Osumi, 1998).



dos láminas: la interior que aporta rigidez y determina la morfología de la levadura; y la exterior, que determina las propiedades superficiales de la pared. La capa interior está constituida principalmente por D-glucanos formando complejos con quitinas. La lámina interior está formada por fibras de mananoproteínas (Osumi, 1998). Los β -D-glucanos adsorben micotoxinas a través de varios mecanismos, entre los que destacan los enlaces de hidrógeno e interacciones iónicas o hidrofóbicas (Huwig *et al.*, 2001; Yiannikouris *et al.*, 2005). Su eficacia depende de la relación glucanos/mananos de la cepa de levadura utilizada (Yiannikouris *et al.*, 2004). El mecanismo de adsorción de la pared celular de las levaduras implica a los β -D-glucanos localizados en la lámina interna. La capacidad de adsorción está relacionada con la forma geométrica, la capacidad de establecer enlaces entre los grupos aromáticos y las unidades de glucosa y enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilos (Jouany *et al.*, 2005).

Las paredes de levaduras pueden adsorber diferentes tipos de micotoxinas (Devegowda *et al.*, 1998). Yiannikouris *et al.* (2004) demostró la capacidad de los β -D-glucanos de secuestrar zearalona. Aravind *et al.* (2003) también observó que las paredes de levaduras reducían los efectos negativos de las aflatoxinas, la ocratoxina, zearalona y T-2 en alimentos contaminados para pollos. Su capacidad para adsorber micotoxinas es moderada y menor que en las arcillas.

Las microfibras ionizadas se obtienen de diferentes plantas como cereales (trigo, cebada, centeno...), manzanas, bambú, entre otras. Estas fibras contienen principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina. Así, la fibra de alfalfa redujo los efectos negativos de la zearalona en ratas a un nivel de inclusión del 25 % en ratas, y del 15 % en cerdos sin afectar a la productividad (James y Smith, 1982). Las fibras de alfalfa también han sido capaces de reducir los efectos de la contaminación con T-2 en ratas y cerdos (Carson y Smith, 1983). Las fibras dietarias no degradables extraídas de subproductos como los restos de la uva, las alcachofas o la almendra, redujeron los efectos negativos de la aflatoxina B1, zearalona y ocratoxina A. Mostraron un mejor comportamiento aquellos ricos en fibras no degradables, como la lignina y la celulosa, y con flavonoides (Greco *et al.*, 2018).

La pared bacteriana de algunas cepas de *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Propionibacterium* y *Bifidobacterium* también puede tener la capacidad de adsorber micotoxinas, posiblemente mediada por los peptidoglicanos y polisacáridos (El-Nezami *et al.*, 2000). El mecanismo de acción es a través de enlaces hidrofóbicos. Algunas cepas de *Bifidobacterium* puede secuestrar aflatoxina B1 por la naturaleza hidrofóbica de su superficie (Oatley *et al.*, 2000). El-Nezami *et al.* (2000) demostró la capacidad de las bacterias lácticas de captar hasta el 74 % de la aflatoxina B1 in vivo.

A pesar de esta información previa sobre la eficacia de los adsorbentes de micotoxinas, es difícil extraer conclusiones ya que hay variabilidad entre trabajos y metodologías. Una revisión extensiva de la bibliografía nos ha permitido desarrollar la Tabla 3, donde se exponen los diferentes adsorbentes, las diferentes micotoxinas y una clasificación semicuantitativa de su eficacia de adsorción. Así, se ha considerado una eficacia alta cuando el valor medio es superior al 75 %, media cuando la adsorción es entre 50 y 75 %, y baja cuando es inferior al 50 %. Aunque los datos pueden orientar sobre la se-

lección de los adsorbentes más adecuados, es difícil concluir porque se han utilizado diferentes metodologías y, sobre todo, la relación adsorbente-micotoxina es variable, y esta relación tiene un impacto muy importante en la eficacia de adsorción. Además, es necesario considerar los posibles efectos colaterales de utilizar dosis elevadas. Todo ello hace difícil la selección.

Interacciones de los adsorbentes de micotoxinas

La mayor parte de los mecanismos de adsorción de los diferentes secuestrantes se basan en principios físico-químicos poco específicos. Esta falta de especificidad genera la duda del impacto de estos secuestrantes en la biodisponibilidad de otros nutrientes (Huwig *et al.*, 2001; Galvano *et al.*, 2001; Whitlow, 2005). De hecho, la EFSA (2010) ha establecido recomendaciones para las pruebas de secuestrantes de micotoxinas, donde se recomienda la valoración de su impacto en la digestibilidad aparente de la proteína, la biodisponibilidad de algunas vitaminas y la posible interferencia con algunos fármacos (Tabla 3).

Algunos compuestos orgánicos como las grasas, los aminoácidos, las vitaminas y algunos compuestos aromáticos con estructura y peso molecular similar a las micotoxinas pueden verse afectadas por la presencia de secuestrantes de micotoxinas (Lagaly *et al.*, 2013). En general, se han observado interacciones con algunas proteínas, minerales y vi-

taminas (Barrientos Velazquez *et al.*, 2016; Mortland y Lawless, 1983; Vekiru *et al.*, 2007; Ghanshyam *et al.*, 2009). A pesar de ello, la mayoría de los estudios se han realizado en condiciones *in vitro*. Si bien la metodología *in vitro* genera algunas dudas, la evidencia requiere la evaluación cuidadosa de estas interacciones para valorar su posible impacto y establecer medidas correctoras.

Conclusiones

La presencia de micotoxinas en las materias primas es un problema importante en la industria animal. Los efectos negativos sobre los rendimientos productivos y económicos son relevantes. Aunque existen medidas preventivas durante el proceso de cultivo, cosecha y almacenamiento, la presencia de estas micotoxinas en las materias primas es elevada y sólo puede tratarse a través de la identificación del agente causal y el uso de adsorbentes. Existe mucha variabilidad en la eficacia de los diferentes adsorbentes frente a diferentes micotoxinas. En general, cuando se utilizan de forma correctamente dirigida, son eficaces, pero es difícil seleccionar el adecuado a cada situación.

La determinación de la dosis adecuada, su eficacia frente a las diferentes micotoxinas a esas dosis y las posibles interacciones, requieren todavía de investigación adicional.

Tabla 3. Eficacia de diferentes adsorbentes frente a diferentes micotoxinas. Se considera adsorción ALTA > 75 %; MEDIA 50-75 %; BAJA < 50 %. En paréntesis se indica el número de estudios que conforman la media.

Adsorbentes	AFB1	Ocratoxina	Zearalenona	Fuminosina	DON	T-2
Bentonita	Alta (10)	Media (4)	Alta (2)	(0)	Baja (2)	Baja (1)
Clinoptiolita	Media (7)	Media (1)	Baja (1)	(0)	Baja (2)	Baja (1)
Sepiolita	Alta (2)	Media (1)	(0)	Baja (1)	Baja (2)	(0)
Montmorillonita	Alta (2)	(0)	Media (1)	(0)	Baja (2)	(0)
Carbón activo	Alta (5)	Alta (4)	Alta (4)	Alta (2)	Alta (5)	(0)
HSCAS	Alta (5)	Baja (1)	Baja (1)	Alta (1)	Baja (1)	(0)
Pared levadura	Media (8)	Media (7)	Baja (7)	Baja (1)	Baja (4)	Baja (1)
Zeolita	Media (7)	Media (5)	Baja (1)	Baja (1)	Media (3)	Baja (1)

NEWSLETTER
Semanal
CONAFE
SUSCRÍBETE

QR code for subscription.