biodonostia
osasun ikerketa institutua
instituto de investigación sanitaria

INFORME DE DIOXINAS, FURANOS Y dlPCBs REFERENTES A LAS MUESTRAS DE LECHE, HUEVOS DE PRODUCCION LOCAL Y SUELO RECOGIDAS EN EL ESTUDIO DE LA PLANTA DE VALORIZACIÓN ENERGÉTICA: COMPLEJO MEDIOAMBIENTAL DE GIPUZKOA

27 de octubre de 2022

Grupo Epidemiología Ambiental y Desarrollo Infantil

Instituto de Investigación Sanitaria BIODONOSTIA

ANTECEDENTES

El instituto de Investigación Sanitaria Biodonostia realiza el asesoramiento, desde la perspectiva epidemiológica, en los primeros años del funcionamiento de la Planta de Valorización Energética que forma parte del Complejo Medioambiental de Gipuzkoa (PVECMG). Este trabajo permitirá conocer el posible impacto en salud derivado de la puesta en marcha de la planta PVECMG. El estudio se divide en cuatro líneas generales:

- **Línea 1:** Evaluación de la exposición a contaminantes atmosféricos en aire (dioxinas, furanos, PCBs, PM2.5 y elementos traza).

- **Línea 2:** Evaluación de la exposición de la población a partir del análisis de biomarcadores (dioxinas, furanos, PCBs, y elementos traza).

- **Línea 3:** Evaluación de la salud a corto y largo plazo.

- **Línea 4:** Evaluación de la concentración de dioxinas, furanos y dlPCBs en alimentos (leche y huevos) de producción local, y suelo.

El objetivo de la línea 4 es analizar la variación espaciotemporal de PCDD/Fs y dl-PCBs en alimentos de producción local y en suelo. Para ello se recogieron en octubre-noviembre de 2019, 25 muestras (6 muestras de leche de producción local, 5 de huevos de producción local y 14 muestras de suelo), en noviembre-diciembre de 2021, 54 muestras (21 muestras de leche de producción local, 17 de huevos de producción local y 16 de suelo) y en junio-agosto de 2022, 57 muestras (22 muestras de leche de producción local, 18 de huevos de producción local y 17 de suelo). Las muestras se analizaron en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua–CSIC (IDAEA-CSIC) según procedimiento acreditado por ENAC.

OBJETO DE ESTE INFORME

Este informe se realiza como consecuencia de los elevados niveles de dl-PCBs obtenidos en dos muestras de leche correspondientes a un mismo caserío en el año 2021 y 2022 (12,8 pg TEQ/g grasa y 8,8 pg TEQ/g grasa, respectivamente). Estos niveles superan el límite de concentración para PCDD/Fs + dl-PCB establecido para leche cruda y productos lácteos (5,5 pg/g grasa) en el Reglamento (UE) 1259/2011.

Por ello, se ha procedido al análisis de los resultados de todas las muestras de leche, huevos, suelo y aire obtenidos hasta la fecha. Se han comparado las concentraciones de las dos muestras de leche mencionadas en el párrafo anterior con el total de muestras de leche recogidas hasta la fecha. Por último, se ha calculado la ingesta diaria de dioxinas, furanos y PCBs derivadas del consumo de leche y huevos y se ha comparado con los valores de referencia recomendados por la OMS.

RESULTADOS

Resultados obtenidos de los análisis de muestras de leche

En el 2019, se recogieron 6 muestras de leche de producción local, 5 de huevos de producción local y 14 de suelo. En el 2021 se recogieron 54 muestras (21 de leche, 17 de huevos y 16 de suelo). En el 2022 se han recogido 57 muestras (22 de leche, 18 de huevos y 17 de suelo). En la figura 1 se pueden observar las localizaciones de las muestras recogidas hasta la fecha. En 2019 el muestreo se realizó a partir del listado de productores de leche y huevos situados en la zona de estudio facilitado por el Departamento de Ganadería de Diputación Foral de Gipuzkoa. Ante las dificultades que se tuvieron para conseguir las muestras tanto de huevos como de leche de productores locales a partir de este listado, en 2021 y 2022 las muestras de leche se recogieron en colaboración con Kaiku (cooperativa ganadera con más de 300 explotaciones situadas en Euskadi, Navarra, Burgos y La Rioja dedicada a la recogida, transformación, almacenamiento y transporte de nuestra leche). Las muestras de huevos se recogieron en colaboración con la cooperativa Euskaber (baserritarras dedicados a la cría y cuidado de gallinas en libertad), lo que facilitó considerablemente la recogida y aumentó la representatividad de las muestras del área del estudio. Hasta la fecha contamos con resultados de 27 muestras de leche 22 de huevos y 30 de suelo, correspondientes a los muestreos del año 2021, estando las muestras recogidas en el periodo junio-agosto de 2022 pendientes de los resultados del laboratorio. Los resultados completos de las 27 muestras de leche, de 22 de huevos y de 30 de suelo se recogen en los Anexos I, II, III y IV. Actualmente nos encontramos a la espera de los resultados de 50 muestras recogidas en 2022 en las mismas ubicaciones que las recogidas en el 2021, (17 de leche, 17 de huevos y 16 de suelo) según especificaciones del proyecto.

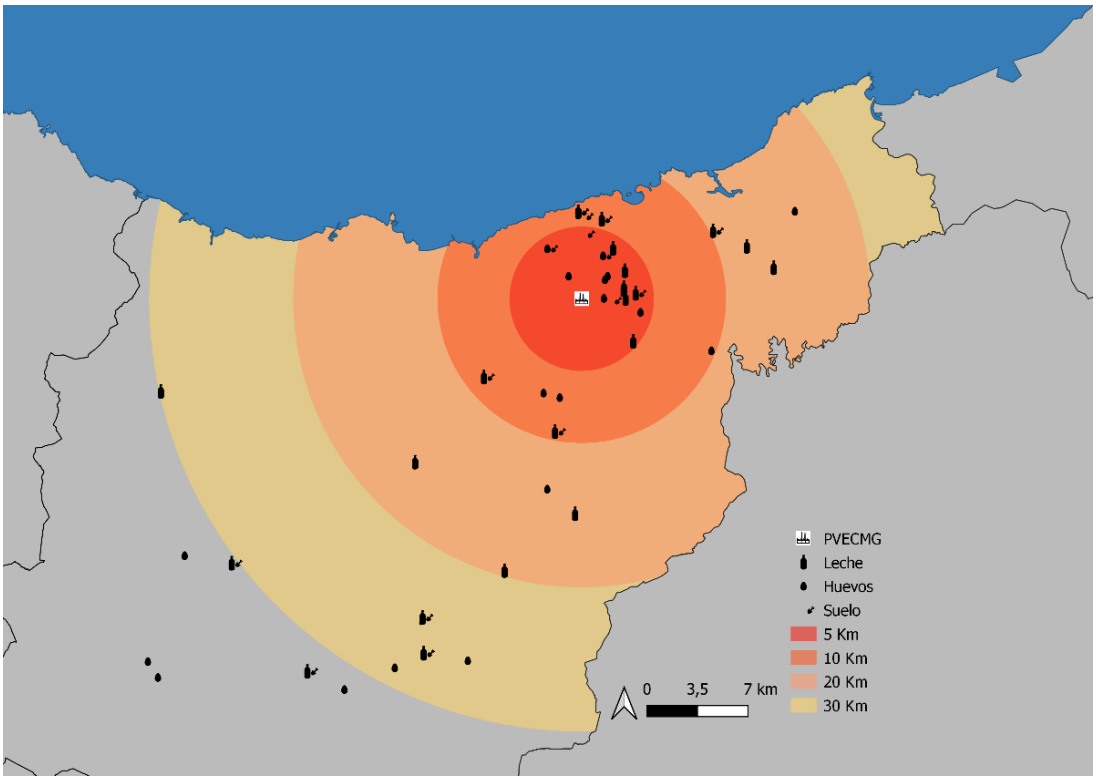

Figura 1: Localizaciones de la PVECMG de Zubieta, las muestras de leche, huevos y suelo recogidas en todo el periodo de muestreo.

En la tabla 1 se presentan los datos referentes al cálculo de los equivalentes tóxicos (TEQ) en picogramos para la suma de dioxinas (PCDD/Fs) y para la suma de dioxinas y dl-PCBs (EQT PCDD/Fs + dl-PCB) en relación a cada gramo de grasa de leche (pg TEQ/g grasa) para cada una de las muestras de leche analizadas hasta la fecha. Se incluye también el resultado de la muestra de leche 2022, que aportó datos elevados en el muestreo de 2021.

Tabla 1: Valores de la suma de PCDD/Fs, suma de dl-PCBs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina (pg TEQ/g grasa) con un intervalo de confianza del 95% para cada muestra de leche. En rojo la muestra objeto de este informe.

ID	Año	PCDD/Fs (pg TEQ/g grasa)	DL-PCBs (pg TEQ/g grasa)	PCDD/Fs + DL-PCBs (pg TEQ/g grasa)
ZE001	2019	0,44±0,11	0,26±0,04	0,70±0,12
	2021	0,46±0,11	0,24±0,04	0,70±0,12
ZE002	2019	0,46±0,11	0,50±0,08	0,96±0,16
	2021	0,44±0,11	0,51±0,09	0,95±0,16
ZE003	2019	0,46±0,12	0,59±0,10	1,05±0,18
ZE004	2019	0,44±0,11	0,34±0,06	0,78±0,13
	2021	0,51±0,13	0,68±0,12	1,19±0,20
ZE006	2019	0,45±0,11	0,41±0,07	0,86±0,15
	2021	0,44±0,11	0,24±0,04	0,68±0,12
ZE007	2019	0,44±0,11	0,25±0,04	0,69±0,12
	2021	0,44±0,11	0,16±0,03	0,60±0,10
ZE009	2021	0,44±0,11	0,22±0,04	0,66±0,11
ZE010	2021	0,44±0,11	0,27±0,05	0,71±0,12
ZE011	2021	0,45±0,11	0,68±0,11	1,13±0,19
ZE012	2021	0,45±0,11	0,40±0,07	0,85±0,14
ZE013	2021	0,45±0,11	0,45±0,08	0,90±0,15
ZE015	2021	0,45±0,11	0,22±0,04	0,67±0,11
ZE017	2021	0,44±0,11	1,31±0,22	1,75±0,30
ZE018	2021	0,44±0,11	0,21±0,04	0,65±0,11
ZE019	2021	0,44±0,11	0,29±0,05	0,73±0,12
ZE020	2021	0,44±0,11	0,57±0,10	1,01±0,17
ZE021	2021	0,44±0,11	0,31±0,05	0,75±0,13
ZE022	2021	0,44±0,11	0,78±0,13	1,22±0,21
ZE023	2021	0,60±0,15	0,91±0,16	1,51±0,26
ZE024	2021	0,44±0,11	0,65±0,11	1,09±0,19
ZE025	**2021**	**0,46±0,11**	**12,8±2,2**	**13,3±2,3**
ZE025	**2022**		**8,8**	
ZE026	2021	0,44±0,11	0,54±0,09	0,98±0,17

En el año 2019 y 2021, todas las muestras de leche analizadas se encontraban por debajo del límite establecido Reglamento (UE) 1259/2011 para leche cruda y productos lácteos (5,5 pg TEQ PCDD/Fs + dl-PCB /g grasa), a excepción de la muestra recogida en un caserío de Lasarte (ZE025) en 2021, que presentó un valor de 13,3 pg TEQ PCDD/Fs + dl-PCB/g grasa.

Como consecuencia del resultado elevado encontrado en la muestra de leche se solicitó al laboratorio que avanzara en el análisis de la segunda muestra recogida en este mismo punto en 2022, obteniendo de nuevo un resultado elevado (8,8 pg dl-PCB /g grasa) y superior al límite establecido en el Reglamento 1259/2011, aunque ligeramente inferior al medido en el año 2021.

Resultados obtenidos de los análisis de muestras de huevos

En la tabla 2 se presentan los datos referentes al cálculo de los equivalentes tóxicos (TEQ) en picogramos para la suma de dioxinas (PCDD/Fs) y para la suma de dioxinas y dl-PCBs (EQT PCDD/Fs + dl-PCB) en relación a cada gramo de grasa de huevo (pg TEQ/g grasa) para cada una de las muestras de huevos analizadas hasta la fecha.

Tabla 2: Valores de la suma de PCDD/Fs, suma de dl-PCBs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina (pg TEQ/g grasa) con un intervalo de confianza del 95% para cada muestra de **huevos**.

ID	Año	PCDD/Fs (pg TEQ/g grasa)	DL-PCBs (pg TEQ/g grasa)	PCDD/Fs+DL-PCBs (pg TEQ/g grasa)
ZA001	2019	0,96±0,24	0,64±0,11	1,60±0,27
ZA002	2019	0,18±0,05	0,13±0,02	0,31±0,05
	2021	0,56±0,14	0,06±0,01	0,62±0,11
ZA003	2019	0,21±0,05	0,06±0,01	0,27±0,05
ZA004	2019	0,17±0,04	0,04±0,01	0,21±0,04
ZA005	2019	0,18±0,05	0,08±0,01	0,26±0,04
091K	2021	0,22±0,05	0,24±0,04	0,46±0,08
211K	2021	0,29±0,07	0,30±0,05	0,59±0,10
341K	2021	0,19±0,05	0,14±0,02	0,33±0,06
351K	2021	0,23±0,06	0,22±0,04	0,45±0,08
361K	2021	0,18±0,05	0,09±0,01	0,27±0,05
381K	2021	0,32±0,08	0,78±0,13	1,10±0,19
ZA009	2021	0,23±0,06	0,12±0,02	0,35±0,06
ZA010	2021	0,72±0,18	0,27±0,05	0,99±0,17
ZA011	2021	0,18±0,04	0,08±0,01	0,26±0,04
ZA012	2021	0,47±0,12	0,13±0,02	0,60±0,10
ZA013	2021	0,47±0,12	0,12±0,02	0,59±0,10
ZA014	2021	0,52±0,13	0,15±0,03	0,67±0,11
ZA015	2021	0,39±0,10	0,25±0,04	0,64±0,11
ZA016	2021	0,63±0,16	0,25±0,04	0,88±0,15
ZA017	2021	0,23±0,06	0,04±0,01	0,27±0,05
ZA018	2021	0,54±0,14	0,36±0,06	0,90±0,15

En el año 2019 y 2021, todas las muestras de huevos analizadas se encontraban por debajo del límite establecido por el reglamente (UE) 1259/2011 para huevos de gallina y ovoproductos de 5 pg TEQ PCDD/Fs+dl-PCB/ g grasa.

Resultados obtenidos de los análisis de muestras de suelo

En la tabla 3 se presentan los datos referentes al cálculo de los equivalentes tóxicos (TEQ) en picogramos para la suma de dioxinas (PCDD/Fs) y para la suma dl-PCBs en relación a cada gramo de materia seca de suelo (pg TEQ/g ms) para cada una de las muestras de suelo analizadas hasta la fecha. La suma de dioxinas en el laboratorio se mide en pg I-TEQ/g ms, pero se ha realizado la conversión a pg OMS-TEQ/g ms y se ha añadido a la tabla.

Tabla 3: Valores de la suma de PCDD/Fs, suma de dl-PCBs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina (pg I-TEQ/g ms) con un intervalo de confianza del 95% para cada muestra de **suelo.**

ID	Año	PCDD/Fs (pg I-TEQ/g ms)	PCDD/Fs (pg OMS-TEQ/g ms)	DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g ms)
ZEL002.1	2019	0,83±0,11	0,77	0,219
ZEL002.2	2019	1,43±0,19	1,34	0,386
ZEL002.3	2019	0,95±0,12	0,83	0,265
ZEL002.4	2019	1,06±0,14	0,98	0,265
ZEL002.5	2019	1,27±0,17	1,17	0,310
ZEL004.1	2019	1,75±0,23	1,59	0,585
ZEL004.2	2019	1,53±0,20	1,41	0,506
ZEL004.3	2019	1,98±0,26	1,82	0,668
ZEL004.4	2019	1,88±0,24	1,76	0,450
ZEL006.1	2019	0,86±0,11	0,74	0,125
ZEL006.2	2019	1,94±0,25	1,62	0,189
ZEL006.3	2019	1,74±0,23	1,54	0,161
ZEL006.4	2019	2,30±0,30	2,03	2,45
ZEL006.5	2019	0,61±0,08	0,56	0,323
381 K	2021	1.22±0.16	1.09	1.43
ZA002	2021	0.24±0.03	0.24	0.068
ZE001	2021	1.77±0.23	1.62	0.198
ZE002	2021	1.36±0.18	1.26	0.319
ZE004	2021	1.52±0.20	1.44	0.361
ZE006.1	2021	0.61±0.08	0.52	0.061
ZE006.2	2021	1.53±0.20	1.33	0.368
ZE006.3	2021	1.25±0.16	1.11	1.01
ZE007	2021	0.55±0.07	0.48	0.112
ZE010	2021	0.90±0.12	0.85	0.7
ZE011	2021	3.91±0.51	3.33	0.592
ZE012	2021	1.75±0.23	1.60	0.374
ZE015	2021	3.18±0.41	2.95	0.404
ZE020	2021	3.85±0.50	3.23	1.11
ZL027	2021	3.76±0.49	3.09	0.999
ZL028	2021	2.00±0.26	1.86	0.444

Todas las a muestras de suelo presentaron niveles de dioxinas inferiores al valor umbral para el uso no-restringido de uso agrícola de 5 pg I-TEQ/g ms (Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV)). En relación con los PCBs, en el País Vasco, la Ley 4/2015, de 25 de junio, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo, limita

la concentración de PCBs en suelos con otros usos que no son industriales, urbanos, áreas de juego infantiles o parques públicos, de 0,01 mg/kg. Igualmente, en España, RD 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, también limita en 0,01 mg/kg la concentración de PCBs para suelos aptos para el desarrollo de actividades agrícolas, forestales y ganaderas. La media de la concentración de PCBs en las muestras del presente estudio ha sido de 0,000245 mg/kg, muy por debajo del valor de referencia de la Ley 4/2015 y el RD 9/2005.

Niveles de dioxinas en aire periodo noviembre 2017-septiembre 2021

Por último, cabe mencionar que los niveles de dioxinas en aire en el periodo noviembre 2017-septiembre 2021 en Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control) se recogen en la tabla 4. Como puede observarse los niveles fueron menores o similares a los encontrados en otros estudios realizados en España por Lopez et al. 2021 (2,90-317,98 pg TEQ PCDD/Fs + dl-PCB m^{-3}), Mari et al. 2008 (18,5-38,7 pg TEQ PCDD/Fs m^{-3}) y Domingo et al. 2017 (0,042-0,048 pg TEQ PCDD/Fs m^{-3}).

Tabla 4: Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de los PCDD/Fs y dlPCBs (fg TEQ/m3) en **aire** del periodo de estudio completo. Los valores significativamente menores en verde.

	Zona expuesta								Zona control							
	Periodo previo				Periodo posterior				Periodo previo				Periodo posterior			
Dioxinas	**Min**	**Max**	**Media (IC95%)**	**MG (IC95%)**	**Min**	**Max**	**Media (IC95%)**	**MG (IC95%)**	**Min**	**Max**	**Media (IC95%)**	**MG (IC95%)**	**Min**	**Max**	**Media (IC95%)**	**MG (IC95%)**
2378-tcdd	0.51	6.60	1.91 (1.61 , 2.22)	1.6 (1.37 , 1.86)	0.06	3.73	0.77 (0.57, 0.96)	0.60 (0.47 , 0.76)	0.20	6.60	0.97 (0.71 , 1.23)	0.79 (0.67 , 0.93)	0.07	1.24	0.35 (0.28 , 0.43)	0.29 (0.24 , 0.36)
12378-pecdd	0.83	10.40	3.84 (3.24 , 4.44)	3.12 (2.65 , 3.69)	0.34	13.37	1.95 (1.24, 2.66)	1.34 (1.04 , 1.74)	0.36	6.97	1.16 (0.8 , 1.51)	0.87 (0.73 , 1.05)	0.12	1.53	0.47 (0.37 , 0.57)	0.40 (0.33 , 0.48)
123478-hxcdd	0.04	1.80	0.34 (0.26 , 0.43)	0.24 (0.2 , 0.3)	0.01	0.33	0.09 (0.06 , 0.12)	0.06(0.04 , 0.08)	0.03	0.60	0.11 (0.07 , 0.14)	0.08 (0.06 , 0.1)	0.01	0.12	0.03 (0.03 , 0.04)	0.03 (0.02 , 0.03)
123678-hxcdd	0.08	3.82	0.75 (0.57 , 0.92)	0.51 (0.41 , 0.64)	0.02	1.30	0.21 (0.12 , 0.31)	0.11 (0.08 , 0.16)	0.03	1.65	0.24 (0.15 , 0.33)	0.14 (0.11 , 0.18)	0.02	0.27	0.05 (0.04 , 0.07)	0.04 (0.03 , 0.05)
123789-hxcdd	0.05	4.33	0.63 (0.45 , 0.81)	0.41 (0.32 , 0.51)	0.01	0.83	0.14 (0.09 , 0.20)	0.08 (0.06 , 0.11)	0.03	1.34	0.2 (0.13 , 0.28)	0.12 (0.1 , 0.16)	0.01	0.26	0.04 (0.03 , 0.06)	0.03 (0.03 , 0.04)
1234678-hpcdd	0.01	8.67	0.78 (0.45 , 1.11)	0.34 (0.25 , 0.47)	0.00	0.89	0.10 (0.05 , 0.15)	0.04 (0.03 , 0.06)	0.00	2.07	0.25 (0.14 , 0.36)	0.12 (0.08 , 0.17)	0.01	0.19	0.04 (0.03 , 0.05)	0.03 (0.02 , 0.03)
ocdd	0.00	0.74	0.05 (0.03 , 0.08)	0.02 (0.01 , 0.03)	0.00	0.06	0.01 (0.00 , 0.01)	0.00 (0.00, 0.00)	0.00	0.11	0.01 (0.01 , 0.02)	0.01 (0.01 , 0.01)	0.00	0.01	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
∑PCDD	1.66	29.41	8.3 (6.92 , 9.68)	6.79 (5.78 , 7.98)	0.68	19.01	3.27 (2.22 , 4.31)	2.39 (1.88 , 3.03)	0.92	17.22	2.94 (2.12 , 3.76)	2.3 (1.94 , 2.74)	0.26	3.30	1.00 (0.79 , 1.20)	0.85 (0.71 , 1.02)
2378-tcdf	0.32	7.19	1.4 (1.15 , 1.65)	1.16 (1 , 1.35)	0.10	3.73	0.64 (0.46 , 0.82)	0.51 (0.42 , 0.63)	0.06	5.09	0.53 (0.31 , 0.74)	0.33 (0.26 , 0.42)	0.05	1.03	0.19 (0.14 , 0.24)	0.16 (0.13 , 0.19)
12378-pecdf	0.03	0.53	0.2 (0.17 , 0.23)	0.16 (0.13 , 0.19)	0.01	1.02	0.10 (0.05 , 0.15)	0.06 (0.05, 0.08)	0.01	0.54	0.07 (0.04 , 0.1)	0.04 (0.03 , 0.06)	0.01	0.08	0.03 (0.02 , 0.03)	0.02 (0.02 , 0.03)
23478-pecdf	0.80	8.51	3.71 (3.14 , 4.28)	3.04 (2.58 , 3.57)	0.07	16.72	1.66 (0.85 , 2.47)	1.09 (0.83 , 1.43)	0.10	16.83	1.62 (0.8 , 2.44)	0.83 (0.61 , 1.12)	0.07	2.76	0.50 (0.34 , 0.66)	0.37 (0.29 , 0.47)
123478-hxcdf	0.16	2.69	0.84 (0.68 , 1)	0.65 (0.55 , 0.78)	0.04	4.22	0.31 (0.11 , 0.51)	0.19 (0.14 , 0.24)	0.03	4.02	0.39 (0.22 , 0.56)	0.22 (0.17 , 0.3)	0.01	0.38	0.12 (0.09 , 0.15)	0.09 (0.07 , 0.12)
123678-hxcdf	0.10	2.62	0.78 (0.62 , 0.93)	0.58 (0.48 , 0.71)	0.01	3.37	0.28 (0.12 , 0.45)	0.17 (0.13 , 0.23)	0.03	3.92	0.34 (0.18 , 0.5)	0.19 (0.14 , 0.26)	0.02	0.39	0.11 (0.08 , 0.14)	0.08 (0.07 , 0.10)
234678-hxcdf	0.10	3.59	0.99 (0.78 , 1.2)	0.72 (0.59 , 0.88)	0.03	1.99	0.24 (0.13 , 0.35)	0.14 (0.11 , 0.19)	0.03	6.95	0.5 (0.22 , 0.78)	0.24 (0.17 , 0.33)	0.01	0.98	0.12 (0.06 , 0.17)	0.07 (0.05 , 0.10)
123789-hxcdf	0.05	1.12	0.3 (0.24 , 0.36)	0.23 (0.19 , 0.28)	0.01	0.73	0.07 (0.03 , 0.10)	0.04 (0.03 , 0.06)	0.02	1.83	0.15 (0.08 , 0.22)	0.09 (0.07 , 0.12)	0.01	0.16	0.04 (0.02 , 0.05)	0.03 (0.02 , 0.03)
1234678-hpcdf	0.03	0.91	0.21 (0.16 , 0.26)	0.16 (0.13 , 0.19)	0.00	0.22	0.04 (0.03 , 0.05)	0.03 (0.02 , 0.04)	0.00	1.17	0.11 (0.06 , 0.16)	0.06 (0.04 , 0.08)	0.00	0.15	0.03 (0.02 , 0.04)	0.02 (0.01 , 0.02)
1234789-hpcdf	0.00	0.13	0.03 (0.02 , 0.04)	0.02 (0.02 , 0.03)	0.00	0.03	0.01 (0.00 , 0.01)	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00	0.21	0.02 (0.01 , 0.02)	0.01 (0.01 , 0.01)	0.00	0.02	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
ocdf	0.00	0.01	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00	0.02	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
∑PCDF	1.78	20.84	8.46 (7.1 , 9.81)	6.91 (5.88 , 8.12)	0.33	32.01	3.35 (1.81 , 4.89)	2.32 (1.82 , 2.96)	0.30	33.15	3.73 (2.08 , 5.37)	2.11 (1.59 , 2.8)	0.20	4.36	1.13 (0.83 , 1.43)	0.90 (0.73 , 1.11)
∑PCDD/F	3.78	41.41	16.76 (14.35 , 19.16)	14.1 (12.12 , 16.42)	1.23	51.02	6.62 (4.10 , 9.14)	4.80 (3.80 , 6.05)	1.33	43.12	6.66 (4.49 , 8.83)	4.67 (3.77 , 5.8)	0.76	7.10	2.13 (1.67 , 2.59)	1.83 (1.55 , 2.16)
PCB77	0.01	0.07	0.03 (0.02 , 0.03)	0.02 (0.02 , 0.03)	0.01	0.05	0.02 (0.02 , 0.02)	0.02 (0.01 , 0.02)	0.00	0.03	0.01 (0.01 , 0.01)	0.01 (0.01 , 0.01)	0.01	0.05	0.01 (0.01 , 0.02)	0.01 (0.01 , 0.01)
PCB81	0.00	0.01	0.01 (0.01 , 0.01)	0 (0 , 0.01)	0.00	0.01	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00	0.01	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.01	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
PCB105	0.01	0.13	0.02 (0.02 , 0.02)	0.02 (0.02 , 0.02)	0.00	0.03	0.01 (0.01 , 0.01)	0.01 (0.01 , 0.01)	0.00	0.04	0.01 (0.01 , 0.01)	0.01 (0.01 , 0.01)	0.00	0.02	0.01 (0.01 , 0.01)	0.01 (0.01 , 0.01)
PCB114	0.00	0.01	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00	0.00	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
PCB118	0.02	0.33	0.06 (0.05 , 0.07)	0.05 (0.05 , 0.06)	0.00	0.01	0.04 (0.03 , 0.04)	0.03 (0.03 , 0.04)	0.01	0.11	0.03 (0.03 , 0.03)	0.03 (0.02 , 0.03)	0.01	0.06	0.03 (0.02 , 0.03)	0.02 (0.02 , 0.03)
PCB123	0.00	0.00	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0 (-,-)	0.00	0.00	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
PCB126	0.44	8.75	2.06 (1.71 , 2.42)	1.74 (1.51 , 2.01)	0.40	7.30	1.4 (1.05 , 1.75)	1.19 (1.01 , 1.40)	0.00	2.60	0.72 (0.59 , 0.85)	0 (-,-)	0.00	2.1	0.73 (0.59 , 0.87)	0 (-,-)
PCB156	0.00	0.03	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.01	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00	0.01	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
PCB157	0.00	0.01	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00	0.00	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
PCB167	0.00	0.01	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00	0.01	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
PCB169	0.02	0.35	0.1 (0.08 , 0.12)	0.08 (0.07 , 0.1)	0.00	0.36	0.05 (0.03 , 0.05)	0 (-,-)	0.00	0.15	0.02 (0.02 , 0.03)	0 (-,-)	0.00	0.06	0.02 (0.01 , 0.02)	0 (-,-)
PCB189	0.00	0.00	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00	0.00	0 (0 , 0)	0 (0 , 0)	0.00	0.00	0.00 (0.00 , 0.00)	0.00 (0.00 , 0.00)
ΣPCBs	0.51	9.68	2.29 (1.91 , 2.67)	1.95 (1.69 , 2.23)	0.43	7.88	1.53 (1.15 , 1.91)	1.30 (1.11 , 1.54)	0.04	2.82	0.8 (0.66 , 0.95)	0.67 (0.56 , 0.81)	0.08	2.29	0.80 (0.66 , 0.95)	0.68 (0.56 , 0.84)
ΣPCDD/Fs+dlPCBs	4.82	44.54	19.05 (16.48 , 21.62)	16.34 (14.17 , 18.86)	1.91	58.89	8.15 (5.28 , 11.01)	6.23 (5.05 , 7.67)	1.61	45.62	7.46 (5.21 , 9.71)	5.46 (4.46 , 6.7)	1.28	9.26	2.93 (2.36 , 3.50)	2.59 (2.23 , 3.01)

Evaluación de riesgo en la salud

En la tabla 5 se recogen las medias aritméticas de los valores de las muestras recogidas en 2019 y 2021 (exceptuando la muestra ZE025) de la leche y de los huevos para la suma total de dioxinas, así como la concentración obtenida para la muestra ZE025 para el año 2021 y 2022. Además, se recoge el cálculo correspondiente de las ingestas medias diarias de equivalente tóxicos/kg de peso y día y cuanto supone en % estas ingestas sobre el valor de referencia establecido por la OMS de la ingesta diaria tolerable (IDT) (2 pg TEQ/Kg de peso y día).

En primer lugar, en base al valor medio de equivalentes tóxicos de PCDD/Fs + dl-PCBs en la muestra de leche y teniendo en cuenta el porcentaje de grasa de la muestra de leche, se ha calculado la concentración en equivalentes tóxicos de PCDD/Fs + dl-PCB en un kilogramo de leche. Se pone como ejemplo el cálculo para la concentración más alta de dioxinas en leche (13,3 pg TEQ PCDD/Fs + dl-PCB/g grasa):

$$\frac{13.3\ pg\ TEQ\ PCDDF + dlPCB}{g\ grasa\ de\ leche} x \frac{3.7\ g\ grasa\ de\ leche}{100\ g\ de\ leche} x \frac{1000\ g\ grasa\ de\ leche}{1Kg\ de\ leche} = \frac{\mathbf{492.1\ pg\ TEQ\ PCDDF + dlPCB}}{\mathbf{1Kg\ de\ leche}}$$

En segundo lugar, se ha calculado la ingesta diaria de equivalentes tóxicos considerando una ingesta de leche de 300 g al día (González-Moreno, 2006) y un peso corporal de 70 kg utilizando el valor de la concentración de equivalentes tóxicos de PCDD/Fs + dl-PCB calculado para un litro de leche:

$$\frac{492.1\ pg\ TEQ\ PCDDF + dl - PCB}{1Kg\ de\ leche} x \frac{0.3Kg\ de\ leche}{70\ Kg\ persona\ x\ dia} = \frac{\mathbf{2.1\ pg\ TEQ\ PCDDF + dl - PCB}}{\mathbf{Kg\ persona\ x\ día}}$$

Se han realizado los mismos cálculos para los valores de dioxinas en huevos. En tercer lugar, se ha calculado la aportación del consumo de leche y huevos a la ingesta tolerable diaria (IDT) establecida por la OMS (2 pg TEQ PCDD/Fs+dl PCB/kg persona al día o 70 pg TEQ PCDD/Fs+dl PCB/kg persona al mes).

Tabla 5: Medias aritméticas de la suma de todos los compuestos de tipo dioxina, porcentaje de grasa, concentración de dioxinas en las muestras de 2019 y 2021, el valor de todos los compuestos de tipo dioxina para la muestra ZE025 en el año 2021 y 2022 y la aportación de estos valores a la ingesta diaria de dioxinas.

	PCDD/Fs+dl-PCB	**% de grasa**	**Concentración de dioxinas en la muestra (pg TEQ PCDD/Fs+dl-PCB Kg^{-1})**	**Ingesta (pg TEQ/kg día)**	**% sobre el valor de referencia establecido por la OMS (IDT)**
Media de las muestras de leche 2019 (N=6)	0,84±0,14	3,05	25,62	0,11	5,5 %
Media de las muestras de leche 2021*[1] (N=19)	0,93±0,3	3,47	32,27	0,14	7 %
ZE025 año 2021 (N=1)	13,3±2,3	3,7	492,1	2.1	>100 %
ZE025 año 2022 (N=1)	9,26*[2] (pendiente del envió de resultados)	3,7 (pendiente del envió de resultados)	342,62	1,46	73 %
Media de las muestras de huevos 2019 (N=5)	0,53±0,6	8,1	42,93	0,02	1 %
Media de las muestras de huevos 2021 (N=17)	0,58±0,2	8,6	49,88	0,02	1 %

*[1] no teniendo en cuenta la muestra ZE025

*[2] Como sólo se dispone de la concentración de dl-PCBs, para poder realizar el cálculo se ha asumido que la concentración de dioxinas y el porcentaje de grasa en la leche son iguales a la muestra de 2021.

Tal y como se observa en la tabla 5, en todas las muestras a excepción de las dos muestras de ZE025, las ingestas diarias son bajas y representan un bajo porcentaje del valor de referencia toxicológico establecido por la OMS tanto para la leche como para los huevos. En el caso de la muestra ZE0025, en el primer muestreo la ingesta representa más del 100 % del valor de referencia establecido y el 70 % en el segundo muestreo. Hay que tener en cuenta que esto sólo representa el aporte a través del consumo de leche y que no se han tenido en cuenta otras posibles fuentes como el consumo de otros lácteos (queso, yogur, mantequilla, etc.), carnes, pescado, huevos, aceites, etc.

Disponemos de datos de los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs del año 2019 procedentes de un caserío cercano al caserío de donde procede la muestra ZE025. Según esos datos, los niveles del caserío cercano (ZE003) fueron bajos y similares al resto de muestras (1,05 pg TEQ/g grasa). Dada la cercanía de este caserío con el caserío en donde se han detectado los niveles elevados en leche, se podría pensar que los niveles elevados corresponden a una contaminación puntual del pasto o del suelo del caserío en cuestión. Actualmente, nos encontramos a la espera de los resultados de leche y suelo en el caserío ZE003 recogidos en 2022 junto al resto de resultado de muestras de leche para confirmar esta hipótesis.

CONCLUSIONES

1) Los niveles de sustancias con actividad dioxina para el aire en Urretxu y Usurbil en todo el periodo de estudio han sido bajos y similares a los encontrados en otros estudios sobre la contaminación basal derivada de la industria y el tráfico.
2) Los niveles de sustancias con actividad dioxina en muestras de suelo fueron inferiores al valor umbral para el uso no-restringido de uso agrícola.
3) Los niveles de sustancias con actividad dioxina en muestras de huevos han sido muy inferiores al establecido en el reglamento de la Unión Europea para huevos de gallina y ovoproductos.
4) Los niveles de sustancias con actividad dioxina en muestras de leche han sido inferiores en todos los casos al reglamento de la Unión Europea para leche cruda y productos lácteos, a excepción de dos muestras de leche recogidas en el caserío ZE025 en 2021 y en el caserío ZE025 en 2022 (este último, atendiendo al análisis preliminar), donde se detecta la presencia de leche con niveles elevados de sustancias con actividad dioxina.
5) Teniendo en cuenta los niveles detectados en el resto de muestras de leche, huevos y suelo y los valores medidos en aire de Usurbil es probable que la contaminación de la leche sea puntual, consecuencia de alguna actividad específica pasada y próxima a la ubicación del caserío. Los resultados generales y la excepcionalidad de esta muestra no indican que la fuente de la misma sea consecuencia de una actividad relevante, como la Planta de Valorización Energética u otra actividad industrial, dado que una fuente de estas características produciría niveles de contaminación más extensos geográficamente y afectaría a más puntos muestreo y matrices muestreadas.

RECOMENDACIONES

Con todo lo anteriormente expuesto, considerando la IDT se recomienda:

1) No **consumir leche de este** caserío **ni productos elaborados con ella** hasta aclarar el origen de la contaminación y hasta que esta disminuya hasta dentro de los limites reglados. Esta recomendación es más importante si cabe en el caso de los niños y mujeres embarazadas. Ya que la IDT está referida a adultos de 70 kg de peso y una ingesta diaria de leche de 300 ml/día, niveles que no se corresponden con niños cuyo peso es menor y la ingesta de leche probablemente sea mayor. Por otro lado, hay que considerar que en niños el sistema de detoxificación y eliminación de tóxicos son inmaduros, por lo que su nivel de exposición sería mayor.
2) Se recomienda no utilizar la leche producida en este caserío para la elaboración de productos de venta al público (yogur, queso etc.) mientras los valores de sustancia con función dioxina no se encuentren por debajo de los valores de referencia y similares a los observados en el resto de los puntos de muestreo.
3) Sería recomendable realizar un estudio detallado de la situación en la que se encuentra este caserío en cuanto a la contaminación de pastos y suelos, así como continuar con la monitorización de los puntos y matrices seleccionados, para poder analizar los

niveles de sustancias con actividad dioxina, sus cambios y la evolución espacial y temporal.

REFERENCIAS

Domingo, J. L., Rovira, J., Nadal, M., & Schuhmacher, M. 2017. High cancer risks by exposure to PCDD/Fs in the neighborhood of an Integrated Waste Management Facility. Science of The Total Environment, 607, 63-68.

González-Moreno, M. J. (2006). Estimación de la ingesta de nutrientes mediante los estudios de dieta total. Endocrinología y Nutrición, 53(5), 300-308.

López, A., Coscollà, C., Hernández, C. S., Pardo, O., & Yusà, V. 2021. Dioxins and dioxin-like PCBs in the ambient air of the Valencian Region (Spain): Levels, human exposure, and risk assessment. Chemosphere, 267, 128902.

Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J., & Domingo, J. L. 2008b. Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. Chemosphere, 70(9), 1637-1643.

OMS, 2022. https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/dioxins-and-their-effects-on-human-health.

Reglamento (UE) nº 1259/2011 de la Comisión, de 2 de diciembre de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 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. Disponible en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2011-82547#:~:text=L%2D2011%2D82547-,Reglamento%20(UE)%20n%C2%BA%201259%2F2011%20de%20la%20Comisi%C3%B3n%2C,dioxinas%20en%20los%20productos%20alimenticios.