



INFORME FINAL

MARZO 2024

**“SERVICIOS ESPECIALIZADOS EN
EPIDEMIOLOGÍA DURANTE LOS CUATRO
PRIMEROS AÑOS DE FUNCIONAMIENTO DEL
COMPLEJO MEDIOAMBIENTAL DE GIPUZKOA
(2020/04-HH-ZE)”**

**LÍNEA 4:
EVALUACIÓN DE PCDD/FS Y DL-PCBS EN
ALIMENTOS Y SUELO**

Jesús Ibarluzea Maurologoitia

Investigador Principal

Grupo de Investigación Epidemiológica Ambiental y Desarrollo Infantil

**CIBERESP (Centro de Investigación Biomédica en Red, Epidemiología y Salud Pública,
Instituto de Salud Carlos III)**

CONTENIDOS

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Dioxinas y furanos (PCDD/Fs)	3
1.2. Bifenilos policlorados (PCBs)	4
1.3. Factores de equivalencia tóxica (TEF) y equivalentes tóxicos (TEQ).....	5
1.4. Ingestas dietéticas tolerables (TDI)	6
1.5. Legislación actual.....	7
2. OBJETIVOS	9
3. MÉTODOS	10
3.1. Zona de estudio.....	10
3.2. Recogida de muestras.....	10
3.3. Método analítico	11
3.3.1. Muestras de leche y huevos.....	11
3.3.2. Muestras de suelo	13
3.4. Análisis estadístico	14
4. RESULTADOS	16
5. DISCUSION	36
6. CONCLUSIONES	39
BIBLIOGRAFIA	40

ANEXOS

ANEXO 4.1. Informe de los resultados de los análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en leche en pdf.

ANEXO 4.2. Informe de los resultados de los análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en leche en Excel.

ANEXO 4.3. Informe de los resultados de los análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en huevos en pdf.

ANEXO 4.4. Informe de los resultados de los análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en huevos en Excel.

ANEXO 4.5. Informe de los resultados de los análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en suelo en pdf.

ANEXO 4.6. Informe de los resultados de los análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en suelo en Excel.

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reglamento (UE) nº 1259/2011 de la Comisión, de 2 de diciembre de 2011.....	7
Tabla 2. Niveles de acción recomendados por la Comisión Europea para la concentración de dioxinas, furanos y PCBs en alimentos.....	7
Tabla 3. Normas establecidas por el gobierno alemán en la ordenanza “Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV)”, del 12 de julio de 1999, y por el Real Decreto 9/2005, del 14 de enero.	8
Tabla 4. Muestras con niveles mayores al límite reglado por el Real Decreto 1259/2011.....	16
Tabla 5. Niveles por debajo del límite de detección (LOD), valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de las concentraciones (pg/g grasa), y medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de las concentraciones en TEQs (pg OMS-TEQ/g grasa) de cada congénere de PCDD/Fs y dl-PCBs de todas las muestras de leche recogidas en el periodo 2021-2023.....	18
Tabla 6. Niveles por debajo del límite de detección (LOD), valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de las concentraciones (pg/g grasa), y medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de las concentraciones en TEQs (pg OMS-TEQ/g grasa) de cada congénere de PCDD/Fs y dl-PCBs de todas las muestras de huevos recogidas en el periodo 2021-2023.....	19
Tabla 7. Niveles por debajo del límite de detección (LOD), valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de las concentraciones (pg/g ms), y medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de las concentraciones en TEQs (pg I-TEQ/g ms) de cada congénere de PCDD/Fs y dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g ms) de todas las muestras de suelo recogidas en el periodo 2021-2023.	20
Tabla 8: Valores de la suma de PCDD/Fs, suma de dl-PCBs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina (pg OMS-TEQ/g grasa) con un intervalo de confianza del 95% para cada muestra de leche.	21
Tabla 9: Valores de la suma de PCDD/Fs, suma de dl-PCBs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina (pg OMS-TEQ/g grasa) con un intervalo de confianza del 95% para cada muestra de huevos.	22
Tabla 10: Valores de la suma de PCDD/Fs (con un intervalo de confianza del 95%) (pg I-TEQ/g ms) y suma de dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g ms) para cada muestra de suelo.....	23
Tabla 11: Porcentaje de muestras (% N) de alimentos en los que la concentración de PCDD/Fs y PCDD/Fs+dl-PCB superó el límite del Real Decreto 1259/2011 establecido y el nivel de acción recomendado por la Comisión Europea para las muestras de leche y huevos. Asimismo, porcentaje de muestras (% N) de suelo en los que la concentración de PCDD/Fs y PCB no superó el valor umbral de PCDD/Fs para uso no agrícola que establece el gobierno alemán y el valor umbral de PCBs que establece el Real Decreto 9/2005 para suelos con otros usos (ni industrial ni urbano).....	24
Tabla 12: Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de los PCDD/Fs y dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa) en la zona expuesta y zona control de las muestras de leche.	25

Tabla 13: Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de los PCDD/Fs y dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa) en la zona expuesta y zona control de las muestras de huevos. 26

Tabla 14: Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de los PCDD/Fs (pg I-TEQ/g ms) y dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g ms) en la zona expuesta y zona control de las muestras de huevos..... 27

Tabla 15: Resultados del análisis GLM utilizando el año y la zona de muestreo como factores fijos y las concentraciones de contaminantes como variable de respuesta para cada tipo de muestra (leche, huevos, suelo). Los valores en negrita indican significación estadística. 35

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Estructura química general de PCDD y PCDF.</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2: Estructura química general de PCB.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3: Mapa del área de estudio donde se sitúan mediante geolocalización las muestras de leche, huevos y suelo recogidas durante el estudio. La zona expuesta a la PVECMG, en naranja, incluye un radio de 15 km desde la misma.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 4: Contribución de cada congénere de dioxinas y furanos a la suma de PCDD/Fs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de leche en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 5: Contribución de cada congénere de dl-PCBs a la suma de dl-PCBs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de leche en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 6: Contribución de cada congénere de dioxinas y furanos a la suma de PCDD/Fs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de huevos en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 7: Contribución de cada congénere de dl-PCBs a la suma de dl-PCBs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de huevos en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 8: Contribución de cada congénere de dioxinas y furanos a la suma de PCDD/Fs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de suelo en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 9: Contribución de cada congénere de dl-PCBs a la suma de dl-PCBs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de suelo en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.....</i>	<i>34</i>

RESUMEN

El objetivo de esta línea de investigación es describir los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs en muestras de alimentos (huevos y leche) de producción local y suelo recogidas en el área expuesta y en la zona control tras la puesta en marcha de la planta de valorización energética del complejo medioambiental de Gipuzkoa (PVECMG) durante el periodo 2021-2023. Se han medido los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs en 55 muestras de leche, 50 muestras de huevo y 48 muestras de suelo. Los niveles de PCDD/Fs y dl-PCB en leche fueron 0.46 (0.45; 0.48) pg OMS-TEQ/g grasa y 0.42 (0.36; 0.49) pg OMS-TEQ/g grasa, respectivamente. En huevos los niveles de PCDD/Fs y dl-PCB fueron de 0.33 (0.29; 0.38) pg/g grasa y 0.13 (0.10; 0.17) pg/g grasa. En suelo los niveles de PCDD/Fs y dl-PCB fueron de 1.60 (1.30; 1.96) pg/g materia seca y 0.45 (0.34; 0.59) pg/g materia seca. Todos los resultados fueron inferiores al límite establecido en el reglamento 1259/2011 relativo a los contenidos máximos de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas en los productos alimenticios a excepción de 4 muestras (dos de leche y dos de huevos) de 2 productores. Asimismo, todos los resultados de suelo fueron inferiores al Real Decreto 9/2005 para suelos con usos distintos al uso industrial y al uso urbano y al umbral recomendado por el Gobierno Alemán. La comparación de los niveles de PCDD/Fs y dl-PCB entre zonas determinó que las concentraciones en leche y en suelo eran similares, mientras que en huevos eran ligeramente mayores en la zona expuesta. Asimismo, se observó una tendencia creciente en el nivel de PCDD/Fs a lo largo del tiempo.

1. INTRODUCCIÓN

La fuente principal de exposición de la población a PCDD/Fs y dl-PCBs es a través de la dieta, especialmente, a través de alimentos ricos en grasas. Dada la alta persistencia, estabilidad química y liposolubilidad las PCDD/Fs y dl-PCBs tienden a acumularse en las cadenas alimentarias estando presentes fundamentalmente en alimentos ricos en grasa como los huevos o la leche, entre otros (González & Domingo, 2021). Estos contaminantes generados durante los procesos de combustión (Shibamoto et al., 2007) son transportados en la atmósfera por el viento a largas distancias y depositados en el suelo y en las zonas marinas donde se adhieren a partículas y sedimentos, bioacumulándose en los ecosistemas y en las cadenas alimentarias (Hutzinger et al. 1985).

Debido a la toxicidad de estos contaminantes para el ser humano (González et al. 2018; Weitekamp et al. 2021) y su persistente presencia ambiental (Gworek et al. 2013), en las últimas décadas se han realizado diferentes estudios para conocer el nivel de exposición humana a estas sustancias (Cole-Hunter et al., 2020; Domingo et al., 2020; Tait et al., 2020). Los estudios realizados para conocer el grado de exposición en humanos se han realizado de forma directa a través de la medida de los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs en matrices biológicas como sangre (Marqués & Domingo, 2019), leche materna (Schuhmacher et al., 2019; Zhang et al., 2023) y tejido adiposo (García et al., 2021) y de forma indirecta mediante el cálculo del nivel de exposición teniendo en cuenta las concentraciones de PCDD/Fs y dl-PCBs en aire, agua, y alimentos y los estándares de consumo de alimentos, y volumen de aire respirado.

La población general no expuesta ocupacionalmente cuenta con cierta concentración de dioxinas en el organismo denominada carga corporal como consecuencia de la exposición de fondo derivada de la presencia generalizada de PCDD/Fs y dl-PCBs en el medio ambiente y en las cadenas alimentarias. El 90% del total de esta carga procede de la exposición a través de la dieta, el 10% a través del aire inhalado y de la piel (Liem et al., 2000). En general, no hay evidencia de que la exposición de fondo actual tenga efectos en la salud humana (EFSA, 2018).

En el periodo 2010-2016 la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) revisó los estudios existentes que describían las concentraciones de PCDD/Fs y los compuestos similares a dioxina en alimentos y piensos estableciendo los rangos de referencia en leche y sus derivados, grasa animal y huevos (EFSA, 2018). En la gran mayoría de los países los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs en leche de vaca y huevos de gallina se encontraban por debajo de los límites regulados en Europa. En los casos en los que los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs estaban por encima del límite establecido la fuente principal de contaminación era el suelo siendo, la deposición atmosférica

la fuente principal de contaminación. Por otro lado, hasta la fecha, no se han detectado cambios temporales en el nivel de PCDD/Fs y dl-PCBs en la leche de vaca y huevos de gallina, a pesar de las regulaciones impuestas sobre la emisión de estos contaminantes a la atmósfera y los límites de concentración regulados en las últimas décadas. Cabe mencionar que existen pocos estudios que analizan el nivel de dioxinas en alimentos de producción local y suelo.

1.1. Dioxinas y furanos (PCDD/Fs)

Las dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) y los dibenzofuranos (PCDF) son compuestos tricíclicos planos que suelen denominarse "dioxinas y furanos" (PCDD/Fs) que están incluidos en el grupo de los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs). Su estructura química son dos anillos bencénicos con átomos de cloro unidos a esos anillos (Figura 1). El número de átomos de cloro y su posición en los anillos forman 75 PCDD y 135 PCDF compuestos diferentes, denominados congéneres. Entre ellos, siete congéneres de dioxinas son especialmente tóxicos: 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 y OCDD. De igual forma, diez congéneres de furanos tienen propiedades similares a las dioxinas por lo que se consideran también especialmente tóxicos: 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; 2,3,4,6,7,8-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 OCDF.

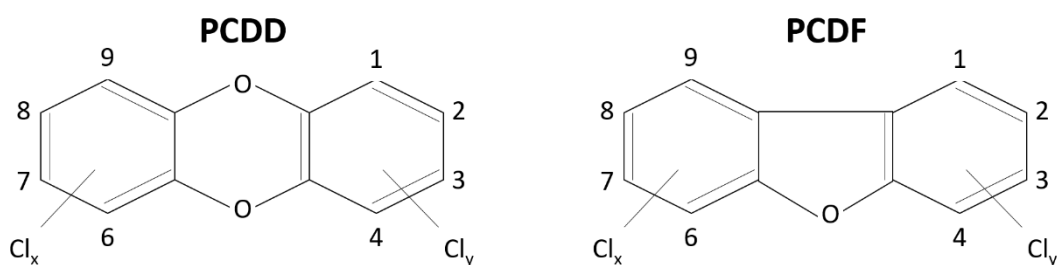


Figura 1: Estructura química general de PCDD y PCDF.

Las dioxinas y furanos se producen principalmente a través de la combustión, como la incineración de residuos a gran escala (Olie et al., 1977), quema de combustibles (Jin et al., 2023), incendios naturales o incontrolados (Hoogenboom et al., 2012) y actividades volcánicas. Otras actividades industriales también producen la liberación al medioambiente de estos compuestos, como la producción de papel (PNUMA, 2007), tratamiento de madera con PCP

(Harnly et al., 2000), quema de residuos de PCBs (Turrio-Baldassarri et al., 2009), procesamiento de metales y procesos de electrólisis cloroalcalinos (Svensson et al., 1993).

Una vez generados son transportados por el viento y mediante deposición atmosférica se acumulan en el suelo. Debido a su alta estabilidad a temperaturas elevadas son difíciles de degradar y se consideran compuestos persistentes en el medio ambiente, con una vida media estimada de entre 30 y 100 años (Gworek et al., 2013). Esta característica junto con su alta liposolubilidad e hidrofobicidad hace que las dioxinas y furanos tengan una gran capacidad de acumulación en seres vivos (bioacumulación), sobre todo en tejidos grasos, por lo que a su vez se acumulan en la cadena alimentaria.

1.2. Bifenilos policlorados (PCBs)

Los bifenilos policlorados (PCBs) son compuestos organoclorados incluidos también dentro del grupo de los COPs. Su estructura química está formada por dos anillos de benceno cuyos átomos de hidrogeno pueden haber sido sustituidos por átomos de cloro (Figura 2). Según las características estructurales y los efectos toxicológicos los PCBs se dividen en dos grupos. Los "PCB similares a las dioxinas" (dl-PCB, por sus siglas en inglés) denominadas así porque presentan propiedades toxicológicas similares a las de las dioxinas. Incluyen 12 congéneres que contienen al menos cuatro átomos de cloro: PCB-77; PCB-81; PCB-126; PCB-169; PCB-105; PCB-114; PCB-118; PCB-123; PCB-156; PCB-157; PCB-167 y PCB-189. Los otros 197 congéneres de PCB se denominan "PCB no similares a las dioxinas" (PCB NDL) y presentan un perfil toxicológico diferente.

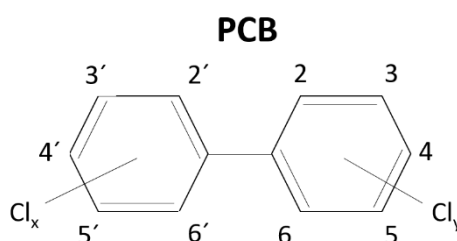


Figura 2: Estructura química general de PCB.

Los PCBs o bifenilos policlorados también se liberan en procesos de combustión incompletos en presencia de cloro. Debido a sus propiedades fisicoquímicas (no inflamabilidad, estabilidad química, alto punto de ebullición, baja conductividad térmica, alta constante

dieléctrica), estos compuestos se han utilizado en la industria, como aislantes dieléctricos, retardantes de llama, en adhesivos, tintes, pinturas, pesticidas, y diversos recubrimientos de material (Erickson, 1997). Actualmente, su producción está prohibida en la mayoría de los países, sin embargo, debido a su alta persistencia, se siguen emitiendo al medio ambiente desde productos que los contienen por emisiones desde lugares contaminados y a través de procesos de combustión (EFSA, 2018).

1.3. Factores de equivalencia tóxica (TEF) y equivalentes tóxicos (TEQ)

El concepto de TEQ, basado en diferentes factores de equivalencia tóxica (TEF), fue creado para comparar la toxicidad de las distintas mezclas de congéneres. Por definición, el 2,3,7,8-TCDD, es el congénere más tóxico y se le asigna el valor 1 de TEF, a los 16 PCDD/Fs y 12 dl-PCBs congéneres restantes se les asignan valores de TEF comprendido entre 0,00003 y 1 (ANEXO 1.1). El valor del TEF es una estimación del grado de toxicidad de los congéneres de PCDD/Fs y dl-PCBs en relación con el congénere más tóxico (2,3,7,8-TCDD). Para calcular el valor TEQ total de una mezcla de congéneres la concentración de cada congénere se multiplica por su valor TEF y a continuación se suman todos los resultados.

La toxicidad global de las mezclas de sustancias similares a dioxinas se expresa en equivalentes tóxicos (TEQ), valor que se calcula con el sumatorio de multiplicar el TEF de cada congénere ($TEF_{i,j}$) por su concentración en la mezcla ($C_{i,j}$), según la siguiente fórmula:

$$TEQ = \sum (TEF_{i,PCDD} * C_{i,PCDD} + TEF_{j,PCDD} * C_{j,PCDD} + \dots)$$

El concepto de TEQ permite comparar la toxicidad de las mezclas de congéneres en el caso de efectos adversos derivados de la interacción con los receptores celulares AhR (aryl hydrocarbon en inglés) no considerando otros efectos tóxicos que pueden causar los compuestos de dioxinas o similares a las dioxinas. Actualmente existen tres factores de equivalencia tóxica (TEF). Los I-TEQ creados por la Organización sobre el Tratado del Atlántico Norte (OTAN) en 1989 (NAT/CCMS, 1988) y posteriormente actualizados. Los OMS-TEQ creados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1998 (Van den Berg et al., 1998) y posteriormente actualizados en 2005 (Van den Berg et al., 2006). Los I-TEQs son en torno a un 10% mayores que los OMS-TEQ. Los resultados de los TEQ van a depender del valor de TEF que se haya utilizado para su cálculo. De esta forma, según el valor de TEF utilizado las concentraciones de dioxinas se pueden expresar en I-TEQ o en OMS1998-TEQ y los OMS2005-TEQ.

1.4. Ingestas dietéticas tolerables (TDI)

Como se ha mencionado anteriormente, los compuestos de tipo dioxina son altamente tóxicos para el ser humano, son ubicuos y están presentes en todos los compartimentos ambientales siendo la dieta la principal vía de exposición de la población. Por ello, se han establecido la ingesta diaria tolerable (TDI, por sus siglas en inglés) para estos compuestos. La TDI es una estimación de la cantidad de una sustancia presente en el aire, los alimentos y el agua potable que puede ingerirse diariamente a lo largo de la vida sin riesgos en la salud. Las TDI se calculan a partir de datos de toxicidad en laboratorio, a los que se les aplica una serie de factores de incertidumbre. Estas ingestas se han ido modificando periódicamente a medida que surgían nuevos datos epidemiológicos y toxicológicos en particular con respecto a los efectos endocrinos y de neurodesarrollo. En 1990, la OMS estableció una TDI de 10 pg/(kg peso corporal*día) para el TCDD, teniendo en cuenta la toxicidad hepática, los efectos reproductivos y de inmunotoxicidad en animales de experimentación, en base a los datos de absorción, distribución, metabolismo y excreción en humanos y en animales de experimentación. En 1998 se modificó y se estableció un rango de 1 a 4 pg de OMS-TEQ/(kg peso corporal*día) (Van Leeuwen et al. 2000). En 2001 el Comité de Toxicidad de sustancias químicas en alimentos, productos de consumo y el medio ambiente del Reino Unido, propuso una TDI de 2 pg OMS-TEQ/(kg pc*día), mientras que El Comité Científico de Alimentos (SCF) de la Comisión Europea estableció una ingesta tolerable semanal (TWI) de 14 pg OMS-TEQ/(kg pc*semana). En junio de 2011, el Comité conjunto de expertos sobre aditivos alimentarios (JECFA) estableció una ingesta dietética tolerable provisional mensual (PTMI) de 70 pg OMS-TEQ/(kg pc*mes). **Este último valor es el que se utiliza actualmente como referencia por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, 2018).** La exposición a corto plazo a niveles que sobrepasen la TDI no tiene por qué ser motivo de preocupación, siempre que la ingesta media del individuo durante un largo período de tiempo no supere excesivamente el nivel establecido. Los elevados factores de incertidumbre que se aplican generalmente al establecer una TDI sirven para asegurarse de que una exposición que exceda la TDI durante cortos períodos no ocasione ningún efecto nocivo para la salud.

Dada la elevada solubilidad de estos compuestos en grasas la ingesta de alimentos de origen animal es lo que más contribuye a las cargas corporales en humanos. “Pescados y mariscos” son los alimentos que más contribuye (30-75%), seguido de “Carne y productos cárnicos” (9-34 %) y “Leche y productos lácteos” (7-25 %). Por ello se han regulado los

contenidos máximos de PCDD/Fs y dl-PCBs en estos alimentos. Los alimentos de origen vegetal generalmente contienen bajos contenidos de PCDD/Fs y dl-PCBs (EFSA, 2018).

1.5. Legislación actual

El Reglamento (UE) nº 1259/2011 de la Comisión, de 2 de diciembre de 2011 que modifica el Reglamento (CE) nº 1881/2006 regula los contenidos máximos de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas en los productos alimenticios. Los contenidos máximos establecidos por el reglamento son los siguientes (Tabla 1):

Tabla 1. Reglamento (UE) nº 1259/2011 de la Comisión, de 2 de diciembre de 2011

Leche			
	PCDD/Fs	PCDD/Fs + dl-PCB	Unidades
Contenido máximo	2,5	5,5	pg OMS2005-TEQ/g grasa
Huevos			
	PCDD/Fs	PCDD/Fs + dl-PCB	Unidades
Contenido máximo	2,5	5	pg OMS2005-TEQ/g grasa

A su vez la Recomendación 2013/711/EU establece “niveles de acción” en ciertos alimentos, que son umbrales de contaminación que sirven de instrumento para la alerta rápida para los operadores económicos y el control oficial, a fin de advertir de las concentraciones de dioxinas superiores a los valores admisibles. La superación de los niveles de acción sirve, por tanto, para indicar que existe una fuente de contaminación cercana, pero, a diferencia de los niveles máximos, no hay que proceder a la retirada del alimento del mercado (no es un incumplimiento de la legislación) (Tabla 2).

Tabla 2. Niveles de acción recomendados por la Comisión Europea para la concentración de dioxinas, furanos y PCBs en alimentos

Alimento	Nivel de acción recomendada para PCDD/Fs	Nivel de acción recomendada para dl-PCBs
Leche	1.75 pg OMS-TEQ/g grasa	2.00 pg OMS-TEQ/g grasa
Huevos	1.75 pg OMS-TEQ/g grasa	1.75 pg OMS-TEQ/g grasa

En el caso del suelo, no existe reglamentación específica que regule el contenido máximo de dioxinas, furanos y, PCB similares y no similares a las dioxinas en suelos de uso agrícola. Por

ello a efectos de este estudio se ha tomado como referencia el valor umbral de PCDD/Fs para uso no agrícola que establece el gobierno alemán (Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV)), así como el valor umbral de PCBs que establece el Real Decreto 9/2005 para suelos con otros usos (ni industrial ni urbano). Los valores umbrales establecidos por ambas normas son los siguientes (Tabla 3):

Tabla 3. Normas establecidas por el gobierno alemán en la ordenanza “Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV)”, del 12 de julio de 1999, y por el Real Decreto 9/2005, del 14 de enero.

Suelo			
	Tipo de suelo	Valor umbral	Norma
PCDD/F	Uso no agrícola	5 pg I-TEQ/g materia seca	BBodSchV
PCB	Uso no industrial y no urbano	0,01 mg/kg	Real Decreto 9/2005

2. OBJETIVOS

El objetivo de esta línea de investigación es describir los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs en de alimentos (huevos y leche) de producción local y suelo del área cercana (zona expuesta) y lejana (zona control) a la PVECMG después su puesta en funcionamiento y comparar estos niveles con los obtenidos antes de la puesta en marcha.

3. MÉTODOS

3.1. Zona de estudio

El estudio se realizó en dos zonas de la provincia de Gipuzkoa, una considerada bajo la influencia de la PVECMG o zona expuesta que abarca un radio de 15 km, y otra zona control o de referencia sin influencia de la PVECMG (Figura 3).

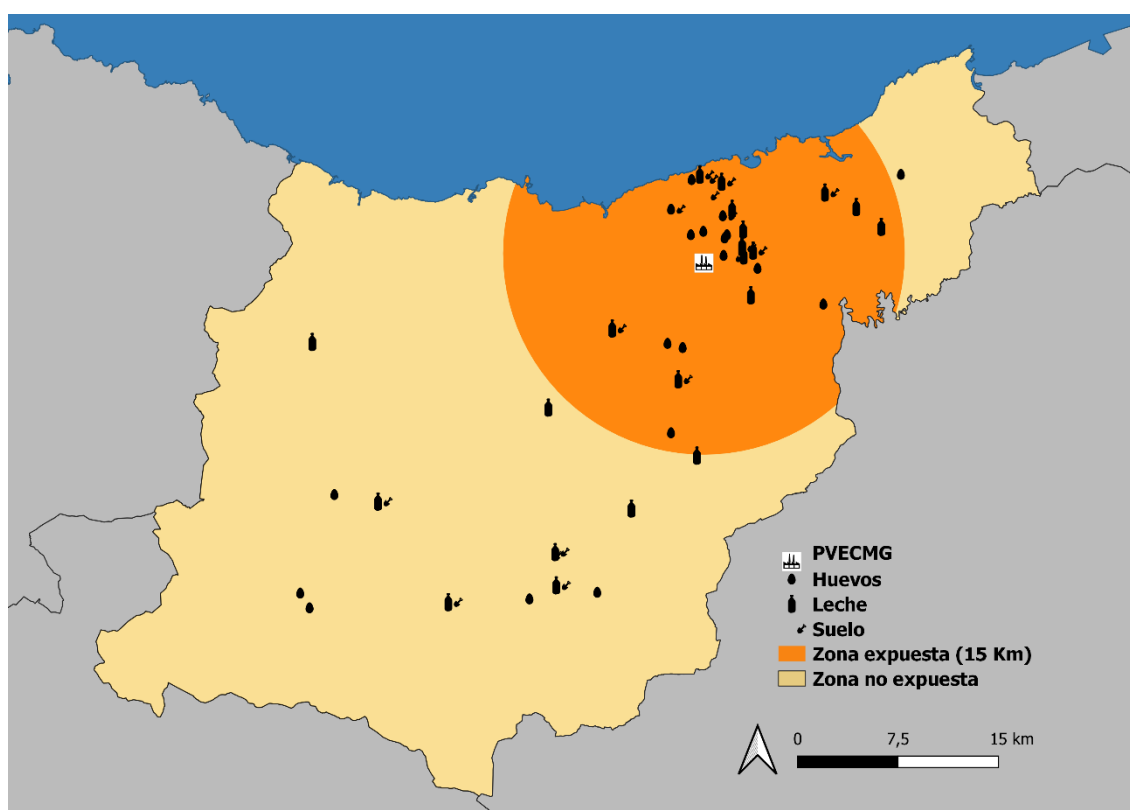


Figura 3: Mapa del área de estudio donde se sitúan mediante geolocalización las muestras de leche, huevos y suelo recogidas durante el estudio. La zona expuesta a la PVECMG, en naranja, incluye un radio de 15 km desde la misma.

3.2. Recogida de muestras

Inicialmente la recogida de las muestras se realizó a partir del listado de productores de leche y huevos ubicados en la zona de estudio facilitado por el Departamento de Ganadería de Diputación Foral de Gipuzkoa. Ante las dificultades que se tuvieron para obtener muestras de huevos y de leche de productores locales a partir de este listado, en el caso de la leche se incluyeron productores de Gipuzkoa de una cooperativa ganadera con explotaciones ganaderas situadas en Euskadi, Navarra, Burgos y La Rioja dedicada a la recogida, transformación, almacenamiento y transporte de leche. Las muestras de huevos se recogieron en colaboración con otra cooperativa que incluye 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.

Por lo tanto, durante el periodo 2021-2023, se presentan resultados de un total de 153 muestras (55 de leche, 50 de huevos y 48 de suelo). *En este contrato, por pliego se exigían 51 resultados de huevos. Durante el estudio sí se recogieron 51 muestras de huevos, pero una de las muestras del 2022 dio valores altos, por lo que consideramos necesario volver a recoger en el mismo productor una nueva muestra de huevos para confirmar los resultados. Ante la imposibilidad de poder volver a muestrear huevos del mismo productor en la campaña del 2023 y tras consultarlo con la DFG se decidió no incluir los resultados de esta muestra de huevos en los resultados finales, quedándonos con una muestra de huevos menos.*

En la Figura 3 se pueden observar las localizaciones de las muestras recogidas.

El muestreo de leche se realizó mediante la recogida de un litro de leche cruda que fue almacenado en un envase de laboratorio esterilizado. La muestra de huevo estaba compuesta por una docena de huevos que fueron batidos y homogeneizados previamente a ser almacenados en un envase de laboratorio esterilizado. La muestra de suelo estaba formada por una muestra de 500 gramos compuesta por 5 submuestras de 100 g correspondientes a los primeros centímetros de la superficie del suelo que previamente se desherbaba. Las muestras se recogían en bolsas de plástico con cierre hermético. Todas las muestras se congelaron a -20°C para su posterior envío al laboratorio.

3.3. Método analítico

Las muestras se analizaron en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua-CSIC (IDAEA-CSIC). Los análisis químicos se realizaron siguiendo el procedimiento del laboratorio, acreditado por ENAC.

3.3.1. Muestras de leche y huevos

Para el análisis de las muestras de alimentos de producción local (leche y huevos) se ha utilizado el procedimiento PA-04, método interno conforme al Reglamento UE nº 2017/644 ANEXO III, que consta de cinco fases descritas a continuación:

a) Pretratamiento y extracción de muestras de leche

En un embudo de decantación de 2 L se colocaron 200 ml de muestra, se añadieron 2 g de oxalato de sodio, se agitó la muestra, se añadieron otros 200 ml de MeOH y se agitó de nuevo el embudo. De este modo se realizó un pretratamiento previo a la extracción para desnaturalizar la matriz.

Se adicionaron patrones de PCDD/Fs y dl-PCBs marcados con ^{13}C , para la cuantificación final de los analitos mediante dilución isotópica, se añadieron 200 ml de éter dietílico, se agitó, se añadieron otros 200 ml de éter de petróleo y se agitó de nuevo el embudo.

Se dejaron separar las fases acuosa y orgánica por gravedad. Se recogió la fase acuosa (fase inferior) por un lado y la fase orgánica por otro. Se repitió dos veces más la extracción líquido-líquido de la fase acuosa en el embudo de decantación, con 200 ml más de éter dietílico y 200 ml más de éter de petróleo cada vez.

Finalmente, se recogieron juntas todas las fases orgánicas y el total del extracto se concentró en rotavapor hasta sequedad para llevar a cabo la determinación de grasa por gravimetría. Para ello, se pesó el residuo que queda tras el secado del mismo en estufa a 105 °C durante toda una noche.

b) Pretratamiento y extracción de muestras de huevo

Antes de la extracción se liofilizó cada muestra. Se tomó una cantidad determinada de muestra seca, se adicionaron con patrones de PCDD/Fs y dl-PCBs marcados con ^{13}C , para la cuantificación final de los analitos mediante dilución isotópica, y se extrajo mediante Soxhlet, durante 24 h, con una mezcla de ciclohexano:tolueno (1:1).

El extracto se concentró en rotavapor hasta sequedad para llevar a cabo la determinación de grasa por gravimetría. Para ello se pesó el residuo que queda tras el secado del mismo en estufa a 105 °C durante toda una noche.

c) Purificación del extracto

El residuo seco se redisolvió en hexano y se purificó en una columna abierta de sílice multicapa (ácida, neutra y básica). Por último, la columna se eluyó por gravedad con hexano.

d) Fraccionamiento del extracto

El extracto en hexano procedente de la columna de sílice se reconcentró de nuevo en rotavapor y se fraccionó en un sistema de columnas en tándem, formado por una columna de

sílice multicapa de menor tamaño acoplado a una columna de alúmina básica, eluyendo por gravedad. Los analitos se recogieron en dos fracciones distintas, mezcla de hexano: diclorometano en diferente proporción, en la primera de ellas, la menos polar, se recuperaron dl-PCBs, mientras que en la más polar se recuperaron PCDD/Fs. Esta última fracción se reconcentró de nuevo para realizar una purificación adicional en una columna de carbón, eluyendo PCDD/Fs en tolueno.

e) Análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa de alta resolución (GC-HRMS)

Las dos fracciones obtenidas se reconcentraron, primero en rotavapor, para trasvasar el extracto correspondiente en cada caso a un vial cónico y, a continuación, se llevó a sequedad bajo una corriente de N₂. Finalmente, se añadieron patrones marcados con ¹³C, en nonano, para evaluar la recuperación de los patrones añadidos previamente antes de la extracción.

Los extractos se analizaron mediante GC-HRMS, utilizando las rectas de calibración adecuadas y en las condiciones cromatográficas y espectrométricas óptimas para cumplir con los requisitos analíticos exigidos. La cuantificación se realizó según el método de la dilución isotópica.

3.3.2. Muestras de suelo

Para el análisis de las muestras de suelo se ha utilizado el procedimiento PA-01, método interno basado en EPA-1613 para PCDD/Fs, que consta de tres fases descritas a continuación:

a) Pretratamiento y extracción de muestras de suelo

Antes de la extracción cada muestra fue secada a temperatura ambiente y homogeneizada. Se tomó una cantidad determinada de muestra seca, se adicionó con patrones de PCDD/Fs y dl-PCBs marcados con ¹³C (para la cuantificación final de los analitos mediante dilución isotópica) y se extrajo mediante Soxhlet, durante 24 h, con tolueno. El extracto se concentró en rotavapor y se cambió a hexano para la etapa de purificación y fraccionamiento.

b) Purificación y fraccionamiento del extracto

El extracto en hexano se fraccionó en un sistema de columnas en tándem, formado por una columna de sílice multicapa y una columna de alúmina básica, eluyendo por gravedad. Los analitos se recogieron en dos fracciones distintas, mezcla de hexano: diclorometano en diferente proporción, en la primera de ellas, la menos polar, se recuperaron dl-PCBs; mientras

que en la más polar se recuperaron PCDD/Fs. Esta última fracción se reconcentró de nuevo para realizar una purificación adicional en una columna de carbón, eluyendo los PCDD/Fs en tolueno.

c) Análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa de alta resolución (GC-HRMS)

Las dos fracciones obtenidas se reconcentraron, primero en el rotavapor, para trasvasar el extracto correspondiente en cada caso a un vial cónico y, a continuación, se llevó a sequedad bajo una corriente de N₂. Finalmente, se añadieron patrones marcados con ¹³C, en nonano, para evaluar la recuperación de los patrones añadidos previamente antes de la extracción.

Los extractos se analizaron mediante GC-HRMS, utilizando las rectas de calibración adecuadas y en las condiciones cromatográficas y espectrométricas óptimas para cumplir con los requisitos analíticos exigidos. La cuantificación se realizó según el método de la dilución isotópica.

3.4. Análisis estadístico

Los análisis estadísticos se realizaron mediante el paquete estadístico R.

Primeramente, se ha realizado la descripción de los datos de PCDD/Fs y dl-PCBs en todas las muestras de suelo, leche y huevos. Entre los estadísticos descriptivos se han utilizado el valor máximo, mínimo, media aritmética y media geométrica con el intervalo de confianza del 95 % (IC95%) y percentiles (P5, P95) para cada congénere de PCDD/F y dl-PCB, así como para la suma. Además, se han añadido el número de muestras (N) y porcentaje de muestras (%) de leche, huevos y suelo que tuvieron valores en congéneres de PCDD/Fs y dl-PCB por debajo del límite de detección (< LOD). A las muestras que han presentado niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs por debajo del LOD se les ha asignado el valor del “límite superior” o *upperbound*, ya que es el procedimiento más utilizado y representa de forma conservadora los valores más altos posibles.

También se ha calculado el número de muestras en los que la concentración de contaminantes rebasa el límite establecido por el R.D. 1259/2011 en el caso de las muestras de leche y huevos, y el Real Decreto 9/2005 y la ordenanza “Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV)” del gobierno alemán en el caso de las muestras de suelo.

Después se ha realizado la comparación de medias de las concentraciones de PCDD/Fs y dl-PCBs para las muestras de leche, huevos y suelo entre la zona expuesta y la zona control a la

PVECMG. Por un lado, se han comparado los estadísticos descriptivos (valor mínimo, máximo, media aritmética y media geométrica) de cada congénere. Por otro lado, se han comparado las contribuciones de cada congénere de dioxinas y furanos a la suma total de TEQ PCDD/Fs y de cada congénere de dl-PCB a la suma de TEQ dl-PCBs en porcentajes.

Por último, para valorar la posible influencia del año (2019, 2021, 2022 y 2023) y la zona (expuesta y control) de muestreo en la concentración de PCDD/Fs, dl-PCBs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina en las muestras de leche, huevos y suelo, se han utilizado modelos lineales generalizados (GLM).

Todos los resultados se han expresado en equivalencia tóxica o TEQs indicados por la Organización Mundial de la Salud en el 2005 y en TEQs internacionales (I-TEQ) en el caso de los PCDD/Fs en suelo. La forma en la que se calculan los TEQs esta explicado detalladamente previamente en este informe en “Factores de equivalencia tóxica (TEF) y equivalentes tóxicos (TEQ)” en la sección de Introducción.

4. RESULTADOS

A continuación, se presentan los análisis descriptivos de las 153 muestras (55 de leche, 50 de huevos y 48 de suelo recogidas en el periodo 2021-2023. Cuatro muestras dos de leche y dos de huevos presentaron niveles de dl-PCBs muy superiores al resto de muestras, al ser valores atípicos que podían distorsionar los análisis de resultados no han sido incluidos en el mismo (Tabla 4).

En el caso de la leche las dos muestras correspondían al mismo productor y fueron recogidas después de la puesta en funcionamiento de la planta en el 2021 y 2022 y no se disponía de muestra anterior a la puesta en funcionamiento de la planta. Se contactó con el productor y se le informó de los resultados. La investigación determinó la existencia de una fuente de contaminación local en la explotación como consecuencia de una actividad específica de vertido de materiales contaminados que posiblemente era la causa de la contaminación de la leche. Disponible en:

<https://egoitza.gipuzkoa.eus/documents/3767975/3808818/DIOXINAS+EN+ALIMENTOS+Y+SU+ELO+%28BIODONOSTIA%29+22.10.10.+Breve+informe.pdf/9e6d22dd-e767-4539-7bea-e5e7ff3b5c23?t=1669804154915>.

Las dos muestras de huevos, fueron recogidas en el mismo productor en dos años consecutivos (2022 y 2023) también presentaban elevados niveles de dl-PCBs. De la misma forma que en el caso anterior se contactó con el productor y se le informó de los resultados. En este caso si se contaba con una muestra anterior recogida en el 2021 que presentaba niveles bajos de dl-PCBs, produciéndose el aumento posteriormente. Una vez contactado con el productor, este indicó que las gallinas eran las mismas que en 2021. Teniendo en cuenta que las aves de corral ingieren entre 11 y 30 g de tierra cada día el suelo constituye el 8 % de la dieta. Por lo tanto, en este caso dado que las gallinas en 2023 tenían al menos 3 años, se ha podido producir una bioacumulación a lo largo del tiempo de PCBs presentes en el suelo, tal y como refiere Piskorska-Pliszczynska et al. (2014).

Tabla 4. Muestras con niveles mayores al límite reglado por el Real Decreto 1259/2011.

LECHE						
ID	Zona	Año	PCDD/Fs (pg OMS-TEQ/g grasa)	DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa)	PCDD/Fs+DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa)	
ZE025	Expuesta	2021	0.46±0.11	12.80±2.20	13.30±2.30	
		2022	0.69±0.17	8.10±1.40	8.80±1.50	
HUEVOS						
ID	Zona	Año	PCDD/Fs (pg OMS-TEQ/g grasa)	DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa)	PCDD/Fs+DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa)	
ZA014	Expuesta	2022	0.90±0.22	7.20±1.20	8.10±1.40	
		2023	0.80±0.20	6.03±1.02	6.83±1.16	

La Tabla 5 presenta los niveles por debajo del límite de detección (LOD), los estadísticos descriptivos de las concentraciones y de las concentraciones transformadas en TEQs para cada congénere de PCDD/Fs y dl-PCBs en todas las muestras de leche recogidas durante el periodo 2021-2023. Los congéneres que estuvieron por debajo del LOD en más del 90% de las muestras fueron dos dioxinas (2,3,7,8-TCDD y 1,2,3,7,8-PeCDD), cinco furanos (2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF y 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF) y dos dl-PCBs (PCB-77 y PCB-81). Los niveles medios para todas las muestras de leche fueron de 0.46 pg OMS-TEQ/g grasa para PCDD/Fs, 0.42 pg OMS-TEQ/g grasa para dl-PCBs y de 0.91 pg OMS-TEQ/g grasa para la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs.

La Tabla 6 presenta los niveles por debajo del límite de detección (LOD), los estadísticos descriptivos de las concentraciones y de las concentraciones transformadas en TEQs para cada congénere de PCDD/Fs y dl-PCBs en todas las muestras de huevos recogidas durante el periodo 2021-2023. Los congéneres que estuvieron por debajo del LOD en más del 90% de las muestras fueron dos furanos (1,2,3,4,6,7,8-HpCDF y 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF). Los niveles medios para todas las muestras de huevos fueron de 0.33 pg OMS-TEQ/g grasa para PCDD/Fs, 0.13 pg OMS-TEQ/g grasa para dl-PCBs y de 0.49 pg OMS-TEQ/g grasa para la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs.

La Tabla 7 presenta los niveles por debajo del límite de detección (LOD), los estadísticos descriptivos de las concentraciones y de las concentraciones transformadas en TEQs para cada congénere de PCDD/Fs y dl-PCBs en todas las muestras de suelo recogidas durante el periodo 2021-2023. Ningún congénere presentó niveles por debajo del LOD en más del 90% de las muestras. Los niveles medios para todas las muestras de suelo fueron de 1.60 pg I-TEQ/g ms para PCDD/Fs y de 0.45 pg OMS-TEQ/g ms para dl-PCBs.

Tabla 5. Niveles por debajo del límite de detección (LOD), valores máximos, mínimos, medias (IC95%), medias geométricas (MG) (IC95%) y medianas (P25, P75) de las concentraciones (pg/g grasa), y medias (IC95%), medias geométricas (MG) (IC95%) y medianas (P25, P75) de las concentraciones en TEQs (pg OMS-TEQ/g grasa) de cada congénere de PCDD/Fs y dl-PCBs de todas las muestras de leche recogidas en el periodo 2021-2023.

Dioxinas	Leche N=53										
	N < LOD	% < LOD	Min	Max	pg/g grasa			pg OMS-TEQ/g grasa			
					MG (IC95%)	Media (IC95%)	Mediana (P25, P75)	MG (IC95%)	Media (IC95%)	Mediana (P25, P75)	
2,3,7,8-TCDD	51	92.73	0.05	0.06	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)
1,2,3,7,8-PeCDD	52	94.55	0.18	0.23	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	46	83.64	0.09	0.26	0.09 (0.08; 0.09)	0.09 (0.08; 0.10)	0.09 (0.09; 0.09)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,6,7,8-HxCDD	15	27.27	0.09	1.03	0.14 (0.12; 0.17)	0.18 (0.13; 0.22)	0.14 (0.09; 0.19)	0.01 (0.01; 0.02)	0.02 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)
1,2,3,7,8,9-HxCDD	35	63.64	0.09	0.41	0.10 (0.09; 0.10)	0.10 (0.09; 0.12)	0.09 (0.09; 0.09)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	32	58.18	0.41	4.22	0.55 (0.48; 0.64)	0.67 (0.50; 0.85)	0.41 (0.41; 0.56)	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)
OCDD	49	89.09	1.41	3.42	1.45 (1.40; 1.50)	1.46 (1.38; 1.54)	1.41 (1.41; 1.41)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
2,3,7,8-TCDF	53	96.36	0.43	0.43	0.43 (0.43; 0.43)	0.43 (0.43; 0.43)	0.43 (0.43; 0.43)	0.04 (0.04; 0.04)	0.04 (0.04; 0.04)	0.04 (0.04; 0.04)	0.04 (0.04; 0.04)
1,2,3,7,8-PeCDF	53	96.36	0.26	0.26	0.26 (0.26; 0.26)	0.26 (0.26; 0.26)	0.26 (0.26; 0.26)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
2,3,4,7,8-PeCDF	43	78.18	0.26	0.53	0.28 (0.27; 0.29)	0.28 (0.27; 0.30)	0.26 (0.26; 0.26)	0.08 (0.08; 0.09)	0.09 (0.08; 0.09)	0.08 (0.08; 0.08)	0.08 (0.08; 0.08)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	29	52.73	0.09	0.34	0.11 (0.10; 0.12)	0.12 (0.10; 0.13)	0.09 (0.09; 0.14)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,6,7,8-HxCDF	30	54.55	0.09	0.33	0.11 (0.10; 0.12)	0.12 (0.10; 0.13)	0.09 (0.09; 0.13)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
2,3,4,6,7,8-HxCDF	29	52.73	0.09	0.24	0.10 (0.10; 0.11)	0.11 (0.10; 0.12)	0.09 (0.09; 0.11)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,7,8,9-HxCDF	53	96.36	0.09	0.10	0.09 (0.09; 0.09)	0.09 (0.09; 0.09)	0.09 (0.09; 0.09)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	50	90.91	0.35	0.84	0.36 (0.35; 0.38)	0.37 (0.35; 0.39)	0.35 (0.35; 0.35)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53	96.36	0.35	0.35	0.35 (0.35; 0.35)	0.35 (0.35; 0.35)	0.35 (0.35; 0.35)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
OCDF	50	90.91	0.36	1.31	0.38 (0.35; 0.41)	0.40 (0.35; 0.45)	0.36 (0.36; 0.36)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-77	53	96.36	31.40	31.40	31.40 (31.40; 31.40)	31.40 (31.40; 31.40)	31.40 (31.40; 31.40)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-81	52	94.55	1.89	1.91	1.89 (1.89; 1.89)	1.89 (1.89; 1.89)	1.89 (1.89; 1.89)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-105	25	45.45	59.90	289.53	87.89 (77.48; 99.70)	98.57 (83.70; 113.44)	72.26 (59.90; 126.79)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-114	29	52.73	6.75	19.65	8.19 (7.58; 8.86)	8.56 (7.77; 9.36)	6.75 (6.75; 10.10)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-118	25	45.45	245.00	1079.39	350.13 (310.92; 394.28)	386.91 (333.62; 440.21)	272.01 (245.00; 525.41)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)
PCB-123	24	43.64	4.85	18.83	7.50 (6.57; 8.56)	8.45 (7.23; 9.66)	6.52 (4.85; 11.27)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-126	0	0.00	1.31	12.42	3.78 (3.21; 4.45)	4.46 (3.76; 5.16)	3.96 (2.28; 6.20)	0.38 (0.32; 0.45)	0.45 (0.38; 0.52)	0.40 (0.23; 0.62)	0.40 (0.23; 0.62)
PCB-156	19	34.55	33.10	162.60	48.17 (43.23; 53.68)	52.45 (45.44; 59.45)	46.21 (33.10; 61.65)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-157	6	10.91	4.10	33.51	9.69 (8.26; 11.37)	11.35 (9.58; 13.13)	10.84 (5.43; 15.24)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-167	12	21.82	14.80	84.38	27.18 (23.69; 31.19)	30.77 (26.35; 35.18)	26.92 (16.36; 41.37)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-169	11	20.00	0.41	1.53	0.61 (0.55; 0.68)	0.66 (0.58; 0.74)	0.54 (0.42; 0.86)	0.02 (0.02; 0.02)	0.02 (0.02; 0.02)	0.02 (0.01; 0.03)	0.02 (0.01; 0.03)
PCB-189	20	36.36	4.20	17.95	5.78 (5.23; 6.39)	6.23 (5.46; 6.99)	5.10 (4.20; 7.67)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCDD			2.31	9.62	2.62 (2.45; 2.81)	2.74 (2.43; 3.05)	2.40 (2.31; 2.57)	0.28 (0.27; 0.28)	0.28 (0.27; 0.29)	0.27 (0.26; 0.28)	0.27 (0.26; 0.28)
PCDF			2.38	4.49	2.52 (2.44; 2.60)	2.54 (2.43; 2.64)	2.39 (2.38; 2.51)	0.19 (0.18; 0.19)	0.19 (0.18; 0.19)	0.17 (0.17; 0.18)	0.17 (0.17; 0.18)
PCDD/F			4.70	14.12	5.16 (4.90; 5.43)	5.28 (4.87; 5.68)	4.86 (4.70; 5.23)	0.46 (0.45; 0.48)	0.47 (0.45; 0.48)	0.45 (0.44; 0.46)	0.45 (0.44; 0.46)
dl-PCB			407.71	1749.82	588.14 (526.34; 657.20)	641.69 (559.02; 724.36)	479.20 (412.45; 849.58)	0.42 (0.36; 0.49)	0.49 (0.41; 0.56)	0.44 (0.26; 0.68)	0.44 (0.26; 0.68)
PCDD/Fs + dl-PCB			412.40	1763.94	593.62 (531.63; 662.83)	646.97 (564.05; 729.88)	484.17 (417.51; 854.31)	0.91 (0.84; 0.99)	0.95 (0.87; 1.03)	0.89 (0.71; 1.12)	0.89 (0.71; 1.12)

Tabla 6. Niveles por debajo del límite de detección (LOD), valores máximos, mínimos, medias (IC95%), medias geométricas (MG) (IC95%) y medianas (P25, P75) de las concentraciones (pg/g grasa), y medias (IC95%), medias geométricas (MG) (IC95%) y medianas (P25, P75) de las concentraciones en TEQs (pg OMS-TEQ/g grasa) de cada congénere de PCDD/Fs y dl-PCBs de todas las muestras de huevos recogidas en el periodo 2021-2023.

Huevos N= 48										
Dioxinas	pg/g grasa						pg OMS-TEQ/g grasa			
	N < LOD	% < LOD	Min	Max	MG (IC95%)	Media (IC95%)	Mediana (P25, P75)	MG (IC95%)	Media (IC95%)	Mediana (P25, P75)
2,3,7,8-TCDD	30	62.50	0.02	0.40	0.06 (0.05; 0.08)	0.08 (0.06; 0.11)	0.05 (0.04; 0.11)	0.06 (0.05; 0.08)	0.08 (0.06; 0.11)	0.05 (0.04; 0.11)
1,2,3,7,8-PeCDD	31	64.58	0.06	0.43	0.10 (0.09; 0.12)	0.12 (0.10; 0.14)	0.09 (0.06; 0.16)	0.10 (0.09; 0.12)	0.12 (0.10; 0.14)	0.09 (0.06; 0.16)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	35	72.92	0.03	0.81	0.09 (0.07; 0.11)	0.12 (0.08; 0.15)	0.08 (0.05; 0.14)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,6,7,8-HxCDD	17	35.42	0.04	1.81	0.11 (0.09; 0.14)	0.18 (0.10; 0.25)	0.09 (0.06; 0.18)	0.01 (0.01; 0.01)	0.02 (0.01; 0.03)	0.01 (0.01; 0.02)
1,2,3,7,8,9-HxCDD	22	45.83	0.04	0.77	0.10 (0.08; 0.12)	0.13 (0.09; 0.16)	0.09 (0.05; 0.15)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3	6.25	0.14	22.52	0.49 (0.35; 0.68)	1.26 (0.28; 2.25)	0.36 (0.21; 0.86)	0.00 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.02)	0.00 (0.00; 0.01)
OCDD	1	2.08	0.47	72.08	1.81 (1.31; 2.50)	4.36 (1.20; 7.52)	1.09 (0.72; 4.65)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
2,3,7,8-TCDF	25	52.08	0.14	0.67	0.20 (0.17; 0.22)	0.22 (0.18; 0.25)	0.14 (0.14; 0.23)	0.02 (0.02; 0.02)	0.02 (0.02; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)
1,2,3,7,8-PeCDF	24	50.00	0.09	0.46	0.13 (0.12; 0.15)	0.15 (0.12; 0.17)	0.12 (0.09; 0.18)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)
2,3,4,7,8-PeCDF	25	52.08	0.09	0.63	0.14 (0.12; 0.16)	0.16 (0.13; 0.19)	0.13 (0.09; 0.19)	0.04 (0.04; 0.05)	0.05 (0.04; 0.06)	0.04 (0.03; 0.06)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	23	47.92	0.04	0.51	0.09 (0.08; 0.11)	0.11 (0.09; 0.14)	0.09 (0.06; 0.14)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	52.08	0.04	0.45	0.09 (0.08; 0.11)	0.11 (0.09; 0.14)	0.10 (0.06; 0.13)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
2,3,4,6,7,8-HxCDF	28	58.33	0.03	0.43	0.09 (0.07; 0.11)	0.11 (0.09; 0.14)	0.09 (0.05; 0.14)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,7,8,9-HxCDF	48	100.00	0.04	0.35	0.09 (0.08; 0.11)	0.11 (0.09; 0.13)	0.08 (0.06; 0.12)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	21	43.75	0.12	1.19	0.22 (0.18; 0.27)	0.30 (0.22; 0.39)	0.15 (0.12; 0.39)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	47	97.92	0.12	0.41	0.14 (0.13; 0.16)	0.15 (0.13; 0.17)	0.12 (0.12; 0.16)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
OCDF	24	50.00	0.12	5.43	0.40 (0.28; 0.58)	0.96 (0.55; 1.37)	0.23 (0.15; 1.06)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-77	38	79.17	10.50	71.48	11.74 (10.68; 12.90)	12.78 (10.14; 15.42)	10.50 (10.5; 10.5)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-81	40	83.33	0.63	3.53	0.74 (0.66; 0.83)	0.83 (0.67; 0.99)	0.63 (0.63; 0.66)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-105	13	27.08	20.00	754.66	43.43 (34.56; 54.57)	66.13 (34.75; 97.51)	42.3 (20.00; 67.53)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-114	24	50.00	2.25	41.47	3.11 (2.65; 3.65)	4.02 (2.35; 5.69)	2.33 (2.25; 3.67)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-118	22	45.83	81.70	2102.06	133.10 (109.85; 161.26)	187.07 (100.79; 273.35)	97.45 (81.70; 181.82)	0.00 (0.00; 0.00)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)
PCB-123	19	39.58	1.62	31.53	2.80 (2.32; 3.37)	3.70 (2.39; 5.01)	2.32 (1.62; 4.57)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-126	9	18.75	0.29	14.56	1.09 (0.82; 1.45)	1.83 (1.12; 2.54)	1.05 (0.54; 2.14)	0.11 (0.08; 0.15)	0.18 (0.11; 0.25)	0.11 (0.05; 0.21)
PCB-156	22	45.83	11.00	596.85	18.94 (14.98; 23.94)	34.40 (9.64; 59.15)	12.01 (11.00; 28.94)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-157	16	33.33	1.37	68.35	3.48 (2.64; 4.58)	6.04 (3.09; 9.00)	3.16 (1.37; 6.39)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-167	21	43.75	4.93	284.61	9.96 (7.73; 12.84)	18.26 (6.34; 30.18)	7.67 (4.93; 16.91)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-169	26	54.17	0.14	1.93	0.30 (0.25; 0.37)	0.39 (0.29; 0.49)	0.25 (0.17; 0.47)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
PCB-189	23	47.92	1.40	88.41	2.43 (1.90; 3.10)	4.81 (1.09; 8.54)	1.61 (1.40; 3.14)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCDD			0.94	98.54	2.98 (2.24; 3.97)	6.24 (1.96; 10.53)	1.96 (1.48; 5.44)	0.22 (0.18; 0.25)	0.26 (0.20; 0.31)	0.21 (0.13; 0.34)
PCDF			0.83	8.96	1.84 (1.51; 2.24)	2.38 (1.80; 2.95)	1.35 (1.13; 2.80)	0.11 (0.10; 0.12)	0.12 (0.10; 0.14)	0.10 (0.07; 0.15)
PCDD/F			1.90	103.85	5.23 (4.10; 6.67)	8.62 (4.13; 13.11)	4.76 (2.68; 7.37)	0.33 (0.29; 0.38)	0.38 (0.31; 0.45)	0.32 (0.22; 0.48)
dl-PCB			135.83	4059.44	235.15 (192.57; 287.15)	340.25 (173.77; 506.74)	188.03 (136.70; 330.82)	0.13 (0.10; 0.17)	0.21 (0.13; 0.28)	0.12 (0.06; 0.24)
PCDD/Fs + dl-PCB			138.01	4163.28	241.74 (198.19; 294.87)	348.87 (178.26; 519.49)	191.36 (143.24; 344.37)	0.49 (0.42; 0.58)	0.59 (0.45; 0.72)	0.48 (0.29; 0.71)

Tabla 7. Niveles por debajo del límite de detección (LOD), valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de las concentraciones (pg/g ms), y medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de las concentraciones en TEQs (pg I-TEQ/g ms) de cada congénere de PCDD/Fs y dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g ms) de todas las muestras de suelo recogidas en el periodo 2021-2023.

Suelo N=48											
Dioxinas	pg/ms					pg I-TEQ/ms (para PCDD/F); pg-OMS-TEQ/ms (para dl-PCBs)					
	N < LOD	% < LOD	Min	Max	MG (IC95%)	Media (IC95%)	Mediana (P25, P75)	MG (IC95%)	Media (IC95%)	Mediana (P25, P75)	
2,3,7,8-TCDD	26	54.17	0.04	0.44	0.05 (0.05; 0.06)	0.06 (0.05; 0.08)	0.04 (0.04; 0.06)	0.05 (0.05; 0.06)	0.06 (0.05; 0.08)	0.04 (0.04; 0.06)	
1,2,3,7,8-PeCDD	0	0.00	0.05	1.16	0.21 (0.17; 0.26)	0.27 (0.21; 0.33)	0.25 (0.13; 0.28)	0.11 (0.09; 0.13)	0.13 (0.10; 0.16)	0.12 (0.07; 0.14)	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0.00	0.05	1.80	0.30 (0.25; 0.37)	0.38 (0.29; 0.47)	0.31 (0.18; 0.40)	0.03 (0.02; 0.04)	0.04 (0.03; 0.05)	0.03 (0.02; 0.04)	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0.00	0.10	7.52	0.83 (0.65; 1.06)	1.20 (0.83; 1.58)	0.80 (0.50; 1.40)	0.08 (0.07; 0.11)	0.12 (0.08; 0.16)	0.08 (0.05; 0.14)	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0.00	0.12	3.59	0.66 (0.55; 0.80)	0.81 (0.64; 0.98)	0.71 (0.39; 1.05)	0.07 (0.05; 0.08)	0.08 (0.06; 0.10)	0.07 (0.04; 0.11)	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	0.00	1.34	335.20	15.85 (11.57; 21.71)	30.98 (15.68; 46.28)	12.86 (9.02; 30.89)	0.16 (0.12; 0.22)	0.31 (0.16; 0.46)	0.13 (0.09; 0.31)	
OCDD	0	0.00	7.57	2564.43	93.08 (64.05; 135.26)	228.4 (107.20; 349.6)	82.59 (32.20; 198.80)	0.09 (0.06; 0.14)	0.23 (0.11; 0.35)	0.08 (0.03; 0.20)	
2,3,7,8-TCDF	0	0.00	0.14	15.18	0.90 (0.70; 1.15)	1.36 (0.74; 1.98)	0.92 (0.65; 1.55)	0.09 (0.07; 0.12)	0.14 (0.07; 0.20)	0.09 (0.06; 0.16)	
1,2,3,7,8-PeCDF	0	0.00	0.09	4.83	0.63 (0.51; 0.78)	0.82 (0.60; 1.04)	0.68 (0.45; 0.92)	0.03 (0.03; 0.04)	0.04 (0.03; 0.05)	0.03 (0.02; 0.05)	
2,3,4,7,8-PeCDF	0	0.00	0.13	5.34	0.77 (0.62; 0.95)	1.00 (0.75; 1.25)	0.86 (0.53; 1.11)	0.38 (0.31; 0.48)	0.50 (0.37; 0.63)	0.43 (0.27; 0.55)	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0	0.00	0.12	7.27	0.81 (0.65; 1.01)	1.08 (0.76; 1.40)	0.87 (0.54; 1.25)	0.08 (0.07; 0.10)	0.11 (0.08; 0.14)	0.09 (0.05; 0.13)	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0	0.00	0.10	2.86	0.67 (0.54; 0.84)	0.86 (0.69; 1.04)	0.77 (0.42; 1.13)	0.07 (0.05; 0.08)	0.09 (0.07; 0.10)	0.08 (0.04; 0.11)	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0	0.00	0.12	2.90	0.83 (0.67; 1.02)	1.02 (0.84; 1.21)	0.92 (0.50; 1.37)	0.08 (0.07; 0.10)	0.10 (0.08; 0.12)	0.09 (0.05; 0.14)	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	23	47.92	0.04	0.42	0.07 (0.06; 0.08)	0.08 (0.06; 0.09)	0.06 (0.05; 0.08)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0	0.00	0.64	27.35	5.65 (4.44; 7.18)	7.83 (5.85; 9.82)	5.53 (2.90; 10.32)	0.06 (0.04; 0.07)	0.08 (0.06; 0.10)	0.06 (0.03; 0.1)	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10	20.83	0.20	3.06	0.46 (0.38; 0.56)	0.59 (0.44; 0.74)	0.47 (0.24; 0.72)	0.00 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)	
OCDF	1	2.08	1.10	126.22	9.22 (6.94; 12.24)	16.07 (9.08; 23.06)	7.97 (4.94; 14.64)	0.01 (0.01; 0.01)	0.02 (0.01; 0.02)	0.01 (0.00; 0.01)	
PCB-77	0	0.00	0.99	445.75	7.49 (5.51; 10.18)	19.17 (0.66; 37.68)	6.56 (4.22; 11.28)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCB-81	6	12.50	0.11	21.66	0.44 (0.34; 0.57)	0.96 (0.06; 1.86)	0.40 (0.26; 0.71)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCB-105	0	0.00	8.45	3294.43	60.55 (45.20; 81.12)	145.99 (8.96; 283.02)	56.53 (36.58; 94.53)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCB-114	1	2.08	0.34	67.24	1.15 (0.87; 1.52)	2.84 (0.04; 5.64)	0.99 (0.58; 1.90)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCB-118	0	0.00	18.04	6445.29	99.95 (74.21; 134.62)	263.56 (-4.05; 531.17)	89.23 (54.55; 137.97)	0.00 (0.00; 0.00)	0.01 (0.00; 0.02)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCB-123	0	0.00	0.91	138.07	4.18 (3.20; 5.45)	8.45 (2.44; 14.46)	3.60 (2.30; 6.21)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCB-126	0	0.00	0.50	99.60	4.02 (3.04; 5.32)	7.11 (2.95; 11.27)	3.91 (2.69; 7.24)	0.40 (0.30; 0.53)	0.71 (0.30; 1.13)	0.39 (0.27; 0.72)	
PCB-156	0	0.00	4.14	995.87	44.13 (33.39; 58.33)	78.82 (35.72; 121.93)	40.31 (22.60; 84.37)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCB-157	0	0.00	1.38	263.54	11.86 (9.06; 15.52)	20.59 (9.34; 31.84)	11.20 (5.83; 21.16)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCB-167	0	0.00	2.87	507.45	25.88 (19.68; 34.03)	43.73 (22.12; 65.34)	25.62 (12.46; 49.6)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCB-169	2	4.17	0.12	10.72	0.93 (0.73; 1.19)	1.37 (0.87; 1.88)	0.98 (0.49; 1.34)	0.03 (0.02; 0.04)	0.04 (0.03; 0.06)	0.03 (0.01; 0.04)	
PCB-189	0	0.00	0.78	89.34	7.78 (6.01; 10.08)	12.22 (7.31; 17.12)	7.34 (4.79; 12.02)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	
PCDD			9.27	2913.32	112.47 (78.46; 161.23)	262.11 (125.07; 399.14)	96.82 (43.99; 234.23)	0.66 (0.52; 0.84)	0.98 (0.63; 1.33)	0.56 (0.39; 1.06)	
PCDF			2.69	159.08	21.37 (16.77; 27.22)	30.72 (21.46; 39.99)	19.74 (12.14; 34.81)	0.84 (0.68; 1.04)	1.08 (0.83; 1.34)	0.94 (0.57; 1.36)	
PCDD/F			11.96	3000.42	139.88 (100.22; 195.24)	292.83 (149.78; 435.88)	121.32 (61.97; 267.13)	1.60 (1.30; 1.96)	2.06 (1.57; 2.55)	1.57 (0.92; 2.27)	
dl-PCB			40.92	12366.14	278.53 (210.63; 368.31)	604.82 (91.66; 1117.97)	275.34 (158.66; 420.80)	0.45 (0.34; 0.59)	0.77 (0.34; 1.21)	0.42 (0.29; 0.83)	

En las tablas 8, 9 y 10 se presentan los valores de la suma de PCDD/Fs, suma de dl-PCBs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina en equivalentes TEQ, con su intervalo de confianza para cada muestra de leche, huevos y suelo, respectivamente. Se observa cierta variabilidad en los resultados de las muestras de huevos y leche, pero donde se observa mayor variabilidad es en las muestras de suelo.

Tabla 8: Valores de la suma de PCDD/Fs, suma de dl-PCBs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina (pg OMS-TEQ/g grasa) con un intervalo de confianza del 95% para cada muestra de leche.

LECHE						
ID	Zona	Año	PCDD/Fs (pg OMS-TEQ/g grasa)	DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa)	PCDD/Fs+DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa)	
ZE001	Control	2021	0.46±0.11	0.24±0.04	0.70±0.12	
		2022	0.44±0.11	0.19±0.03	0.63±0.11	
		2023	0.44±0.11	0.21±0.04	0.65±0.11	
ZE002	Control	2021	0.44±0.11	0.51±0.09	0.95±0.16	
		2022	0.46±0.11	0.34±0.06	0.80±0.14	
		2023	0.46±0.11	0.37±0.06	0.83±0.14	
ZE003	Expuesta	2022	0.46±0.11	0.81±0.14	1.27±0.22	
		2023	0.45±0.11	0.71±0.12	1.16±0.20	
ZE004	Control	2021	0.51±0.13	0.68±0.12	1.19±0.20	
		2022	0.53±0.13	0.44±0.08	0.97±0.16	
		2023	0.56±0.14	0.49±0.08	1.05±0.18	
ZE006	Expuesta	2021	0.44±0.11	0.24±0.04	0.68±0.12	
		2022	0.48±0.12	0.20±0.03	0.68±0.12	
		2023	0.48±0.12	0.20±0.03	0.68±0.12	
ZE007	Expuesta	2021	0.44±0.11	0.16±0.03	0.60±0.10	
		2022	0.44±0.11	0.16±0.03	0.60±0.10	
		2023	0.44±0.11	0.16±0.03	0.59±0.10	
ZE009	Control	2021	0.44±0.11	0.22±0.04	0.66±0.11	
		2022	0.44±0.11	0.33±0.06	0.77±0.13	
		2023	0.44±0.11	0.35±0.06	0.79±0.13	
ZE010	Expuesta	2021	0.44±0.11	0.27±0.05	0.71±0.12	
ZE011	Control	2021	0.45±0.11	0.68±0.11	1.13±0.19	
		2022	0.44±0.11	0.84±0.14	1.28±0.22	
		2023	0.45±0.11	0.91±0.16	1.36±0.23	
ZE012	Control	2021	0.45±0.11	0.40±0.07	0.85±0.14	
		2023	0.58±0.14	0.89±0.15	1.47±0.25	
ZE013	Control	2021	0.45±0.11	0.45±0.08	0.90±0.15	
		2022	0.47±0.12	0.59±0.10	1.06±0.18	
		2023	0.49±0.12	0.60±0.10	1.09±0.18	
ZE015	Control	2021	0.45±0.11	0.22±0.04	0.67±0.11	
		2022	0.47±0.12	0.26±0.04	0.73±0.12	
		2023	0.56±0.11	0.26±0.04	0.72±0.12	
ZE020	Expuesta	2021	0.44±0.11	0.57±0.10	1.01±0.17	
		2022	0.44±0.11	0.19±0.03	0.63±0.11	
		2023	0.45±0.11	0.75±0.13	1.20±0.20	
ZE021	Expuesta	2021	0.44±0.11	0.31±0.05	0.75±0.13	
		2022	0.45±0.11	0.43±0.07	0.88±0.15	
		2023	0.44±0.11	0.34±0.06	0.79±0.13	
ZE022	Expuesta	2021	0.44±0.11	0.78±0.13	1.22±0.21	
		2022	0.45±0.11	0.79±0.13	1.24±0.21	
		2023	0.48±0.12	0.49±0.08	0.96±0.16	
ZE023	Expuesta	2021	0.60±0.15	0.91±0.16	1.51±0.26	
		2022	0.78±0.20	1.04±0.18	1.82±0.31	
		2023	0.46±0.11	0.56±0.10	1.02±0.17	
ZE024	Expuesta	2021	0.44±0.11	0.65±0.11	1.09±0.19	
		2022	0.44±0.11	0.59±0.10	1.03±0.18	
		2023	0.49±0.12	0.38±0.06	0.86±0.15	
ZE026	Expuesta	2021	0.44±0.11	0.54±0.09	0.98±0.17	
		2022	0.44±0.11	0.46±0.08	0.90±0.15	
		2023	0.44±0.11	0.84±0.14	1.28±0.22	

Tabla 9: Valores de la suma de PCDD/Fs, suma de dl-PCBs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina (pg OMS-TEQ/g grasa) con un intervalo de confianza del 95% para cada muestra de huevos.

HUEVOS						
ID	Zona	Año	PCDD/Fs (pg OMS-TEQ/g grasa)	DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa)	PCDD/Fs+DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa)	
091K	Expuesta	2021	0.22±0.05	0.24±0.04	0.46±0.08	
		2022	0.53±0.13	0.29±0.05	0.82±0.14	
		2023	0.26±0.06	0.38±0.06	0.63±0.11	
211K	Expuesta	2021	0.29±0.07	0.30±0.05	0.59±0.10	
		2022	0.33±0.08	0.042±0.007	0.37±0.06	
		2023	0.18±0.04	0.041±0.007	0.22±0.04	
341K	Control	2021	0.19±0.05	0.14±0.02	0.33±0.06	
		2022	0.44±0.11	0.21±0.04	0.65±0.11	
		2023	0.41±0.10	0.21±0.04	0.62±0.11	
351K	Control	2021	0.23±0.06	0.22±0.04	0.45±0.08	
		2022	0.62±0.15	0.14±0.02	0.76±0.13	
		2023	0.18±0.05	0.078±0.013	0.26±0.04	
361K	Control	2021	0.18±0.05	0.09±0.01	0.27±0.05	
		2022	0.43±0.11	0.071±0.012	0.50±0.09	
		2023	0.18±0.05	0.067±0.011	0.25±0.04	
381K	Expuesta	2021	0.32±0.08	0.78±0.13	1.10±0.19	
		2022	0.67±0.17	0.053±0.009	0.72±0.12	
		2023	0.66±0.16	0.055±0.009	0.71±0.12	
ZA002	Expuesta	2021	0.56±0.14	0.06±0.01	0.62±0.11	
		2022	0.20±0.05	0.17±0.03	0.37±0.06	
ZA009	Control	2021	0.23±0.06	0.12±0.02	0.35±0.06	
		2022	0.17±0.04	0.075±0.013	0.25±0.04	
		2023	0.22±0.06	0.069±0.012	0.29±0.05	
ZA010	Control	2021	0.72±0.18	0.27±0.05	0.99±0.17	
		2022	0.24±0.06	0.038±0.006	0.28±0.05	
		2023	0.16±0.04	0.038±0.006	0.19±0.03	
ZA011	Control	2021	0.18±0.04	0.08±0.01	0.26±0.04	
		2022	0.38±0.10	0.072±0.012	0.45±0.08	
		2023	0.32±0.08	0.074±0.013	0.40±0.07	
ZA012	Control	2021	0.47±0.12	0.13±0.02	0.60±0.10	
ZA013	Expuesta	2021	0.47±0.12	0.12±0.02	0.59±0.10	
		2022	0.29±0.07	0.12±0.02	0.41±0.07	
		2023	0.22±0.06	0.12±0.02	0.34±0.06	
ZA014	Expuesta	2021	0.52±0.13	0.15±0.03	0.67±0.11	
ZA015	Expuesta	2021	0.39±0.10	0.25±0.04	0.64±0.11	
		2022	0.39±0.10	0.64±0.11	1.03±0.18	
		2023	0.35±0.09	0.62±0.11	0.98±0.17	
ZA016	Control	2021	0.63±0.16	0.25±0.04	0.88±0.15	
		2022	0.55±0.14	0.16±0.03	0.71±0.12	
		2023	0.51±0.13	0.17±0.03	0.68±0.12	
ZA017	Expuesta	2021	0.23±0.06	0.04±0.01	0.27±0.05	
		2022	0.32±0.08	0.038±0.006	0.36±0.06	
		2023	0.20±0.05	0.041±0.007	0.24±0.04	
ZA018	Expuesta	2021	0.54±0.14	0.36±0.06	0.90±0.15	
		2022	0.22±0.06	0.050±0.008	0.27±0.05	
		2023	0.22±0.06	0.039±0.007	0.26±0.04	
ZA021	Expuesta	2023	0.43±0.11	0.47±0.08	0.90±0.15	
ZA022	Expuesta	2023	1.56±0.39	1.64±0.28	3.20±0.54	

Tabla 10: Valores de la suma de PCDD/Fs (con un intervalo de confianza del 95%) (pg I-TEQ/g ms) y suma de dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g ms) para cada muestra de suelo.

SUELO				
ID	Zona	Año	PCDD/Fs (pg I-TEQ/g ms)	DL-PCBs (pg OMS-TEQ/g ms)*
381 K	Expuesta	2021	1.22±0.16	1.43
		2022	0.80±0.10	1.02
		2023	0.77±0.10	1.12
ZA002	Expuesta	2021	0.24±0.03	0.07
		2022	0.61±0.08	0.19
ZE001	Control	2021	1.77±0.23	0.20
		2022	1.79±0.23	0.33
		2023	1.87±0.24	0.25
ZE002	Control	2021	1.36±0.18	0.32
		2022	1.47±0.19	0.32
		2023	1.21±0.16	0.24
ZE003	Expuesta	2022	2.10±0.27	0.98
		2023	1.72±0.22	0.86
ZE004	Control	2021	1.52±0.20	0.36
		2022	2.12±0.28	0.72
		2023	1.11±0.14	0.16
ZE006.1	Expuesta	2021	0.61±0.08	0.06
		2022	0.93±0.12	0.13
		2023	0.85±0.11	0.09
ZE006.2	Expuesta	2021	1.53±0.20	0.37
		2022	2.75±0.36	0.62
		2023	1.89±0.25	0.84
ZE006.3	Expuesta	2021	1.25±0.16	1.01
		2022	0.68±0.09	0.41
		2023	0.87±0.11	0.36
ZE007	Expuesta	2021	0.55±0.07	0.11
		2022	1.92±0.25	0.66
		2023	0.65±0.08	0.10
ZE010	Expuesta	2021	0.90±0.12	0.70
		2022	3.49±0.45	2.78
		2023	7.49±0.97	10.50
ZE011	Control	2021	3.91±0.51	0.59
		2022	1.34±0.17	0.43
		2023	1.71±0.22	0.51
ZE012	Control	2021	1.75±0.23	0.37
		2022	1.28±0.17	0.28
		2023	1.35±0.18	0.29
ZE015	Control	2021	3.18±0.41	0.40
		2022	3.97±0.52	0.32
		2023	3.48±0.45	0.56
ZE020	Expuesta	2021	3.85±0.50	1.11
		2022	3.62±0.47	0.88
		2023	9.16±1.19	0.82
ZL027	Expuesta	2021	3.76±0.49	1.00
		2022	0.89±0.12	0.61
		2023	3.90±0.51	0.75
ZL028	Control	2021	2.00±0.26	0.44
		2023	1.61±0.21	0.41

*No acreditado por la ENAC

La tabla 11 recoge el porcentaje de muestras de alimentos que superaron el valor límite reglado por el Real Decreto 1259/2011 para PCDD/Fs y la suma de todos los compuestos de tipo dioxina y el nivel de acción para PCDD/Fs y dl-PCBs recomendado por la Comisión Europea, así como el porcentaje de muestras de suelo que superaron el valor umbral de PCDD/Fs para uso no agrícola que establece el gobierno alemán y el valor umbral de PCBs que establece el Real Decreto 9/2005.

Tabla 11: Porcentaje de muestras de alimentos en los que la concentración de PCDD/Fs y PCDD/Fs+dl-PCB superó el límite del Real Decreto 1259/2011 establecido y el nivel de acción recomendado por la Comisión Europea para las muestras de leche y huevos. Asimismo, porcentaje de muestras (% N) de suelo en los que la concentración de PCDD/Fs y PCB superó el valor umbral de PCDD/Fs para uso no agrícola que establece el gobierno alemán y el valor umbral de PCBs que establece el Real Decreto 9/2005 para suelos con otros usos (ni industrial ni urbano).

Real Decreto 1259/2011			
Tipo de muestra	Contaminante	Límite (pg OMS-TEQ/g grasa)	% de muestras > Límite
Leche	PCDD/Fs	2.50	0.00
	PCDD/Fs + dl-PCB	5.50	0.00
Huevos	PCDD/Fs	2.50	0.00
	PCDD/Fs + dl-PCB	5.00	0.00
Recomendación 2013/711/EU			
Tipo de muestra	Contaminante	Nivel de acción (pg OMS-TEQ/g grasa)	% de muestras > Nivel de acción
Leche	PCDD/Fs	1.75	0.00
	dl-PCB	2.00	0.00
Huevos	PCDD/Fs	1.75	0.00
	dl-PCB	1.75	0.00
Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV)			
Tipo de muestra	Contaminante	Valor umbral (pg I-TEQ/g ms)	% de muestras > Valor umbral
Suelo	PCDD/Fs	5.00	4.16
Real Decreto 9/2005			
Tipo de muestra	Contaminante	Valor umbral (mg/kg)	% de muestras > Valor umbral
Suelo	dl-PCB	0.01	0.00

Ninguna muestra de leche ni de huevos superó el valor reglado por el Real Decreto 1259/2011 ni la recomendación de la Comisión Europea. Sin embargo, el 4.16 % de las muestras de suelo superaron el valor umbral de PCDD/Fs para uso agrícola que establece el gobierno alemán.

El análisis comparativo de los niveles de contaminantes en alimentos y suelo entre la zona expuesta y la zona control muestra que no hay diferencias significativas, aunque se observan ligeras diferencias en las medias aritméticas y medias geométricas (Tablas 12, 13 y 14), siendo ligeramente superiores en las muestras de leche y huevos en la zona expuesta. En suelo, los niveles de PCDD/Fs fueron mayores en la zona control, sin embargo, las concentraciones de dl-PCBs fueron mayores en la zona expuesta que en la zona control.

Tabla 12: Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de los PCDD/Fs y dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa) en la zona expuesta y zona control de las muestras de leche.

Dioxinas	LECHE									
	Zona expuesta N=28					Zona control N=25				
	Min	Max	Mediana (P25, P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Min	Max	Mediana (P25, P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)
2,3,7,8-TCDD	0.05	0.06	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)	0.05	0.06	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)	0.05 (0.05; 0.05)
1,2,3,7,8-PeCDD	0.18	0.23	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)	0.18	0.18	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)	0.18 (0.18; 0.18)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.01	0.03	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01	0.01	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.01	0.1	0.01 (0.01; 0.02)	0.02 (0.01; 0.03)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01	0.03	0.02 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.01	0.04	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01	0.01	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	0.04	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
OCDD	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
2,3,7,8-TCDF	0.04	0.04	0.04 (0.04; 0.04)	0.04 (0.04; 0.04)	0.04 (0.04; 0.04)	0.04	0.04	0.04 (0.04; 0.04)	0.04 (0.04; 0.04)	0.04 (0.04; 0.04)
1,2,3,7,8-PeCDF	0.01	0.01	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01	0.01	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
2,3,4,7,8-PeCDF	0.08	0.13	0.08 (0.08; 0.08)	0.08 (0.08; 0.08)	0.08 (0.08; 0.08)	0.08	0.16	0.08 (0.08; 0.08)	0.09 (0.08; 0.10)	0.09 (0.08; 0.10)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.01	0.03	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01	0.02	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.01	0.03	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01	0.02	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.01	0.02	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01	0.02	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.01	0.01	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01	0.01	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
OCDF	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-77	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-81	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-105	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-114	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-118	0.01	0.03	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01	0.02	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
PCB-123	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-126	0.13	0.95	0.44 (0.24; 0.66)	0.45 (0.36; 0.55)	0.38 (0.3; 0.49)	0.17	1.24	0.36 (0.23; 0.55)	0.44 (0.33; 0.55)	0.37 (0.30; 0.47)
PCB-156	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-157	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-167	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-169	0.01	0.05	0.02 (0.01; 0.02)	0.02 (0.02; 0.02)	0.02 (0.02; 0.02)	0.01	0.04	0.02 (0.01; 0.03)	0.02 (0.02; 0.02)	0.02 (0.02; 0.02)
PCB-189	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCDD	0.26	0.5	0.27 (0.26; 0.28)	0.28 (0.27; 0.30)	0.28 (0.27; 0.30)	0.26	0.29	0.27 (0.26; 0.27)	0.27 (0.27; 0.27)	0.27 (0.27; 0.27)
PCDF	0.17	0.28	0.17 (0.17; 0.18)	0.18 (0.17; 0.19)	0.18 (0.17; 0.19)	0.17	0.28	0.18 (0.17; 0.19)	0.19 (0.18; 0.21)	0.19 (0.18; 0.20)
PCDD/F	0.44	0.78	0.44 (0.44; 0.46)	0.47 (0.44; 0.49)	0.46 (0.44; 0.48)	0.44	0.58	0.45 (0.44; 0.47)	0.46 (0.45; 0.48)	0.46 (0.45; 0.48)
dl-PCB	0.16	1.04	0.47 (0.26; 0.72)	0.49 (0.39; 0.60)	0.42 (0.34; 0.53)	0.19	1.31	0.40 (0.26; 0.60)	0.48 (0.36; 0.60)	0.41 (0.33; 0.52)
PCDD/Fs + dl-PCB	0.59	1.82	0.93 (0.70; 1.17)	0.96 (0.84; 1.08)	0.92 (0.82; 1.03)	0.63	1.75	0.85 (0.72; 1.09)	0.94 (0.82; 1.06)	0.91 (0.81; 1.02)

Tabla 13: Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de los PCDD/Fs y dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g grasa) en la zona expuesta y zona control de las muestras de huevos.

Dioxinas	HUEVOS									
	Zona expuesta N=26					Zona control N=22				
	Min	Max	Mediana (P25, P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Min	Max	Mediana (P25, P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)
2,3,7,8-TCDD	0.03	0.40	0.06 (0.04; 0.11)	0.10 (0.06; 0.13)	0.07 (0.05; 0.09)	0.02	0.19	0.05 (0.03; 0.08)	0.07 (0.05; 0.09)	0.06 (0.04; 0.08)
1,2,3,7,8-PeCDD	0.06	0.43	0.09 (0.07; 0.16)	0.12 (0.09; 0.15)	0.11 (0.09; 0.13)	0.06	0.21	0.09 (0.06; 0.15)	0.11 (0.09; 0.13)	0.10 (0.08; 0.12)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	0.08	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.03	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	0.18	0.01 (0.01; 0.02)	0.02 (0.01; 0.03)	0.01 (0.01; 0.02)	0.00	0.04	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	0.08	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.03	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	0.23	0.00 (0.00; 0.01)	0.02 (0.00; 0.04)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00	0.03	0.00 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)
OCDD	0.00	0.02	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
2,3,7,8-TCDF	0.01	0.07	0.01 (0.01; 0.03)	0.02 (0.02; 0.03)	0.02 (0.02; 0.02)	0.01	0.04	0.01 (0.01; 0.02)	0.02 (0.02; 0.02)	0.02 (0.02; 0.02)
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)
2,3,4,7,8-PeCDF	0.03	0.19	0.04 (0.03; 0.06)	0.05 (0.03; 0.06)	0.04 (0.03; 0.05)	0.03	0.14	0.04 (0.03; 0.05)	0.05 (0.03; 0.06)	0.04 (0.03; 0.05)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.00	0.05	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.03	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00	0.05	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.03	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	0.04	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.04	0.01 (0.00; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.02	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.03	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
OCDF	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-77	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-81	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-105	0.00	0.02	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-114	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-118	0.00	0.06	0.00 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-123	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-126	0.03	1.46	0.12 (0.04; 0.31)	0.25 (0.12; 0.37)	0.13 (0.08; 0.20)	0.03	0.24	0.08 (0.06; 0.15)	0.11 (0.08; 0.14)	0.09 (0.07; 0.12)
PCB-156	0.00	0.02	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-157	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-167	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-169	0.00	0.06	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.03	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
PCB-189	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCDD	0.11	1.13	0.21 (0.14; 0.35)	0.28 (0.19; 0.37)	0.23 (0.18; 0.29)	0.09	0.47	0.19 (0.12; 0.32)	0.23 (0.18; 0.28)	0.20 (0.16; 0.25)
PCDF	0.06	0.43	0.11 (0.08; 0.14)	0.13 (0.10; 0.16)	0.11 (0.09; 0.13)	0.06	0.31	0.10 (0.07; 0.15)	0.12 (0.09; 0.15)	0.11 (0.08; 0.13)
PCDD/F	0.18	1.56	0.33 (0.23; 0.51)	0.41 (0.30; 0.52)	0.35 (0.29; 0.43)	0.16	0.72	0.28 (0.19; 0.46)	0.35 (0.27; 0.43)	0.31 (0.25; 0.38)
dl-PCB	0.04	1.64	0.14 (0.05; 0.35)	0.27 (0.13; 0.41)	0.15 (0.09; 0.23)	0.04	0.27	0.11 (0.07; 0.17)	0.13 (0.10; 0.16)	0.11 (0.08; 0.14)
PCDD/Fs + dl-PCB	0.22	3.20	0.60 (0.37; 0.80)	0.68 (0.45; 0.91)	0.56 (0.44; 0.71)	0.19	0.98	0.42 (0.27; 0.65)	0.47 (0.37; 0.58)	0.42 (0.34; 0.53)

Tabla 14: Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de los PCDD/Fs (pg I-TEQ/g ms) y dl-PCBs (pg OMS-TEQ/g ms) en la zona expuesta y zona control de las muestras de huevos.

Dioxinas	SUELO									
	Zona expuesta N=28					Zona control N=20				
	Min	Max	Mediana (P25, P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Min	Max	Mediana (P25, P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)
2,3,7,8-TCDD	0.04	0.44	0.04 (0.04; 0.05)	0.06 (0.03; 0.09)	0.05 (0.04; 0.06)	0.04	0.14	0.05 (0.04; 0.08)	0.07 (0.05; 0.08)	0.06 (0.05; 0.07)
1,2,3,7,8-PeCDD	0.03	0.58	0.08 (0.05; 0.13)	0.12 (0.07; 0.17)	0.09 (0.06; 0.12)	0.06	0.32	0.14 (0.12; 0.17)	0.15 (0.12; 0.18)	0.14 (0.12; 0.17)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	0.18	0.02 (0.02; 0.05)	0.04 (0.02; 0.05)	0.03 (0.02; 0.04)	0.02	0.07	0.04 (0.03; 0.04)	0.04 (0.03; 0.04)	0.04 (0.03; 0.04)
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.01	0.75	0.06 (0.04; 0.19)	0.14 (0.08; 0.20)	0.08 (0.05; 0.12)	0.05	0.33	0.08 (0.07; 0.09)	0.09 (0.07; 0.12)	0.08 (0.07; 0.10)
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.01	0.36	0.05 (0.03; 0.12)	0.08 (0.05; 0.11)	0.06 (0.04; 0.08)	0.05	0.16	0.07 (0.06; 0.08)	0.08 (0.07; 0.09)	0.08 (0.06; 0.09)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	3.35	0.23 (0.08; 0.40)	0.42 (0.17; 0.68)	0.19 (0.12; 0.32)	0.05	0.88	0.10 (0.09; 0.15)	0.15 (0.07; 0.24)	0.12 (0.09; 0.16)
OCDD	0.01	2.56	0.15 (0.04; 0.32)	0.33 (0.13; 0.52)	0.13 (0.08; 0.23)	0.02	0.75	0.05 (0.03; 0.08)	0.09 (0.02; 0.17)	0.06 (0.04; 0.08)
2,3,7,8-TCDF	0.01	1.52	0.09 (0.04; 0.16)	0.15 (0.04; 0.26)	0.08 (0.05; 0.12)	0.04	0.23	0.09 (0.08; 0.15)	0.11 (0.09; 0.14)	0.10 (0.08; 0.13)
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00	0.24	0.03 (0.01; 0.04)	0.04 (0.02; 0.05)	0.03 (0.02; 0.03)	0.02	0.14	0.04 (0.03; 0.05)	0.05 (0.03; 0.06)	0.04 (0.03; 0.05)
2,3,4,7,8-PeCDF	0.06	2.67	0.29 (0.19; 0.47)	0.40 (0.21; 0.59)	0.28 (0.21; 0.39)	0.25	1.47	0.55 (0.48; 0.67)	0.64 (0.49; 0.78)	0.58 (0.48; 0.71)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.01	0.29	0.06 (0.04; 0.09)	0.07 (0.05; 0.10)	0.06 (0.04; 0.08)	0.06	0.73	0.12 (0.09; 0.14)	0.15 (0.09; 0.22)	0.13 (0.10; 0.16)
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.01	0.26	0.05 (0.03; 0.08)	0.06 (0.04; 0.08)	0.05 (0.04; 0.07)	0.05	0.29	0.11 (0.08; 0.13)	0.12 (0.09; 0.15)	0.11 (0.09; 0.13)
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.01	0.25	0.06 (0.04; 0.10)	0.08 (0.05; 0.10)	0.06 (0.05; 0.08)	0.06	0.29	0.13 (0.10; 0.16)	0.14 (0.11; 0.16)	0.13 (0.11; 0.15)
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.03	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00	0.04	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.27	0.04 (0.02; 0.12)	0.08 (0.05; 0.11)	0.05 (0.03; 0.07)	0.04	0.26	0.06 (0.05; 0.07)	0.08 (0.05; 0.10)	0.07 (0.06; 0.08)
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00	0.02	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.03	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
OCDF	0.00	0.13	0.01 (0.00; 0.02)	0.02 (0.01; 0.03)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.03	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
PCB-77	0.00	0.04	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-81	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-105	0.00	0.10	0.00 (0.00; 0.00)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-114	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-118	0.00	0.19	0.00 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.03)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-123	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-126	0.05	9.96	0.65 (0.28; 0.89)	0.98 (0.26; 1.69)	0.48 (0.30; 0.76)	0.14	0.66	0.31 (0.27; 0.39)	0.34 (0.28; 0.40)	0.32 (0.26; 0.38)
PCB-156	0.00	0.03	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-157	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-167	0.00	0.02	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB-169	0.00	0.32	0.03 (0.01; 0.05)	0.05 (0.02; 0.08)	0.03 (0.02; 0.04)	0.01	0.05	0.03 (0.02; 0.04)	0.03 (0.02; 0.04)	0.03 (0.02; 0.03)
PCB-189	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCDD	0.11	7.65	0.60 (0.32; 1.53)	1.19 (0.61; 1.77)	0.71 (0.48; 1.05)	0.36	2.48	0.54 (0.48; 0.66)	0.68 (0.46; 0.89)	0.60 (0.49; 0.74)
PCDF	0.13	5.39	0.63 (0.42; 1.04)	0.92 (0.53; 1.30)	0.66 (0.48; 0.90)	0.57	3.29	1.17 (0.95; 1.39)	1.31 (1.01; 1.62)	1.20 (0.99; 1.46)
PCDD/F	0.24	9.16	1.23 (0.79; 2.93)	2.11 (1.29; 2.92)	1.45 (1.03; 2.02)	1.11	3.97	1.73 (1.36; 2.03)	1.99 (1.57; 2.41)	1.84 (1.54; 2.21)
dl-PCB	0.06	10.47	0.72 (0.31; 1.00)	1.06 (0.31; 1.80)	0.53 (0.34; 0.84)	0.16	0.72	0.35 (0.29; 0.44)	0.38 (0.31; 0.44)	0.35 (0.30; 0.42)

Se ha calculado la contribución de los congéneres a la suma de PCDD/Fs y dl-PCB para leche, huevos y suelo en las distintas zonas de estudio para observar si existen diferencias en la composición de las mezclas de congéneres en cada zona (Figuras 4-9). En alimentos no se han observado diferencias significativas entre la composición en zona expuesta y en la zona control (Figuras 4-7). Los congéneres que más han contribuido a la suma de PCDD/Fs en pg/g grasa han sido OCDD y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. Sin embargo, cuando se expresa en TEQs (pg OMS-TEQ/g grasa), los congéneres que más han sido 1,2,3,4,8-PeCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDD y 2,3,7,8-TCDF de mayor a menor contribución. Los congéneres que más han contribuido a la suma de dl-PCBs en pg/g grasa han sido el PCB-118 y PCB-105, mientras que en TEQs el PCB-126 ha sido el que más ha contribuido con casi el 90 % del total. En el caso del suelo, no se han observado diferencias en la composición de los congéneres de dl-PCB entre la zona expuesta y la zona control, siendo además los compuestos con mayor contribución en pg/g ms los mismos que en el caso de los alimentos (Figura 8-9). En cambio, en TEQs, los congéneres que más han contribuido a la suma de PCDD/Fs han sido 2,3,4,7,8-PeCDF y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD.

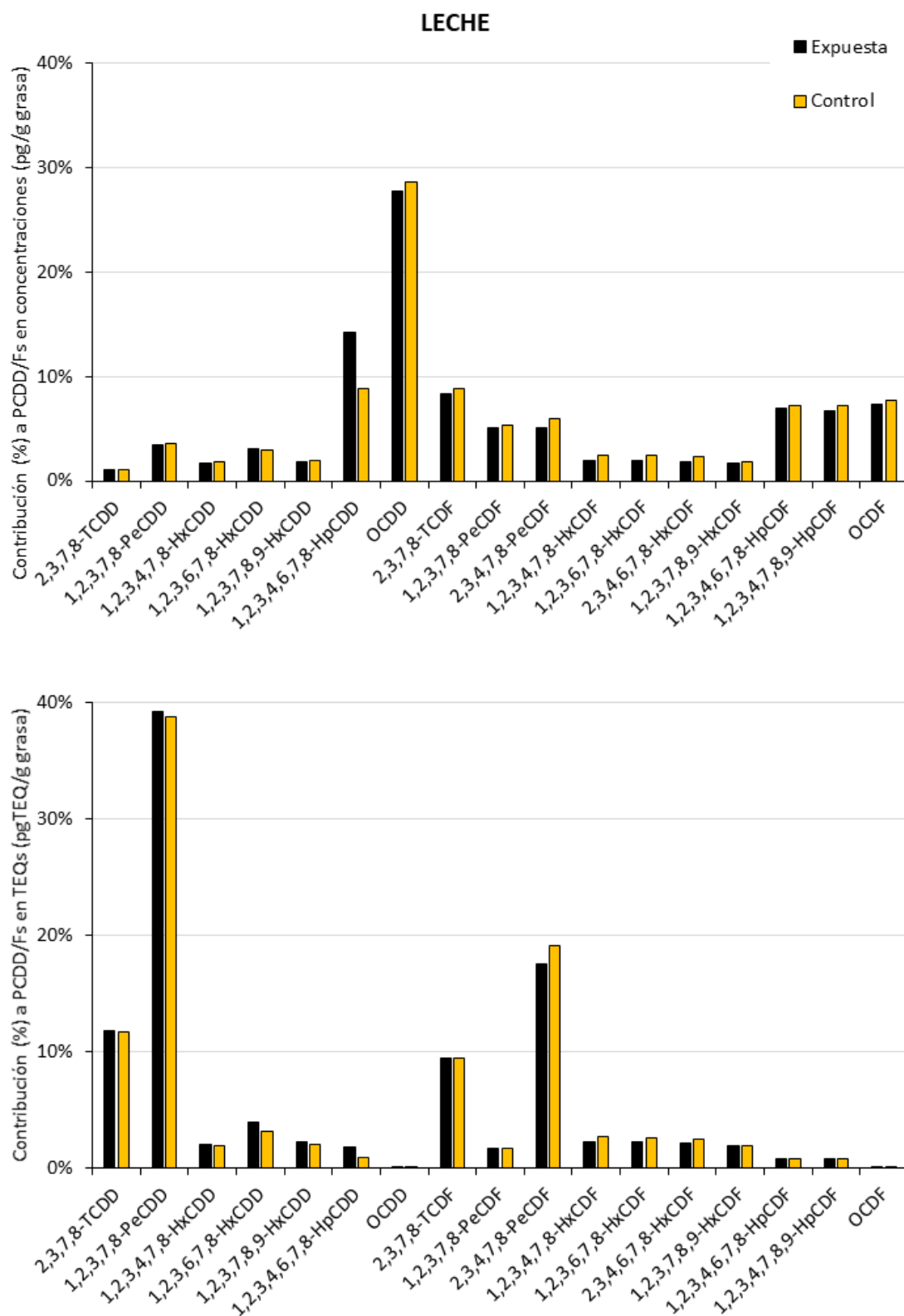


Figura 4: Contribución de cada congénero de dioxinas y furanos a la suma de PCDD/Fs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de leche en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.

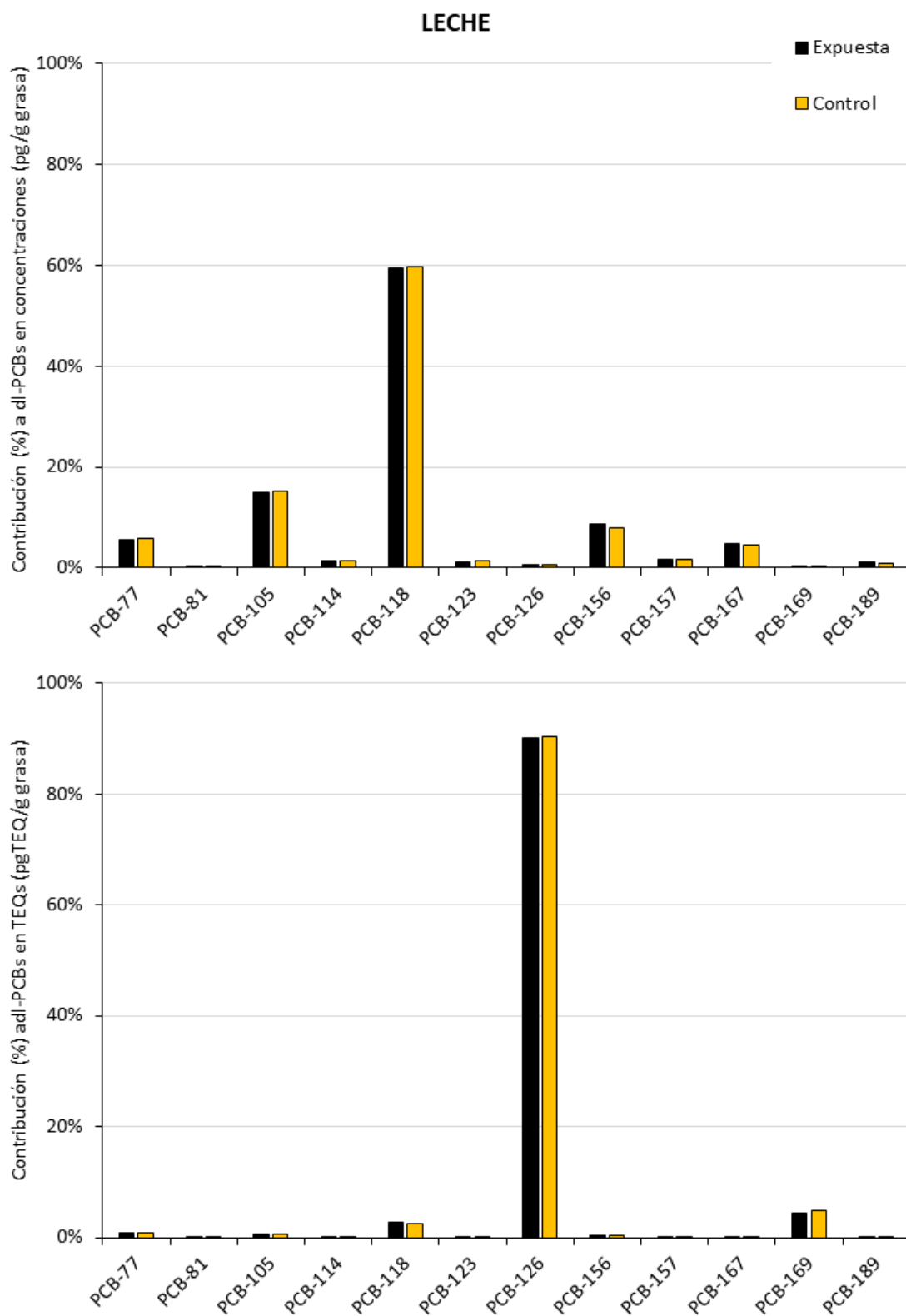


Figura 5: Contribución de cada congénere de dl-PCBs a la suma de dl-PCBs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de leche en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.

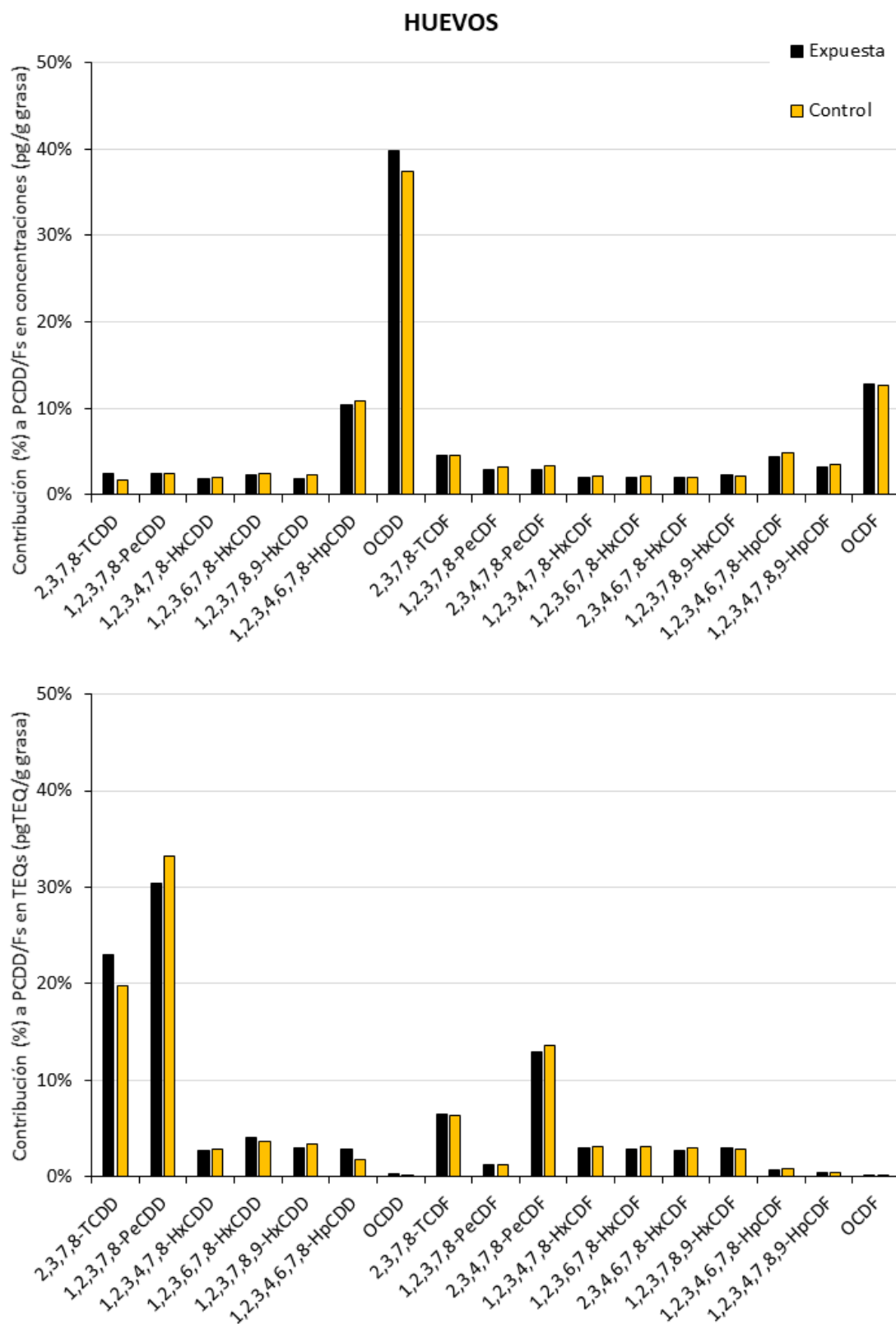


Figura 6: Contribución de cada congénero de dioxinas y furanos a la suma de PCDD/Fs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de huevos en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.

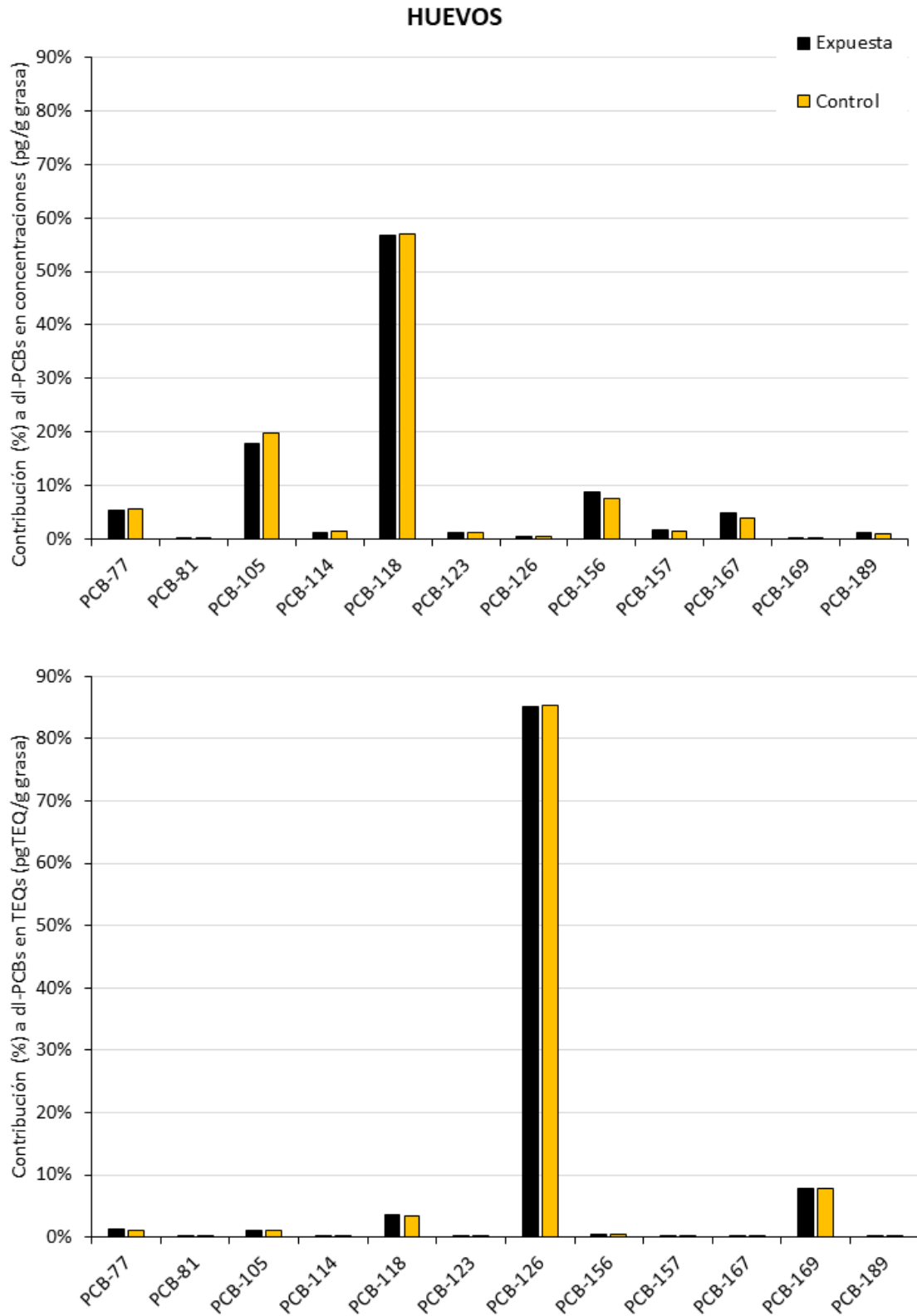


Figura 7: Contribución de cada congénere de dl-PCBs a la suma de dl-PCBs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de huevos en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.

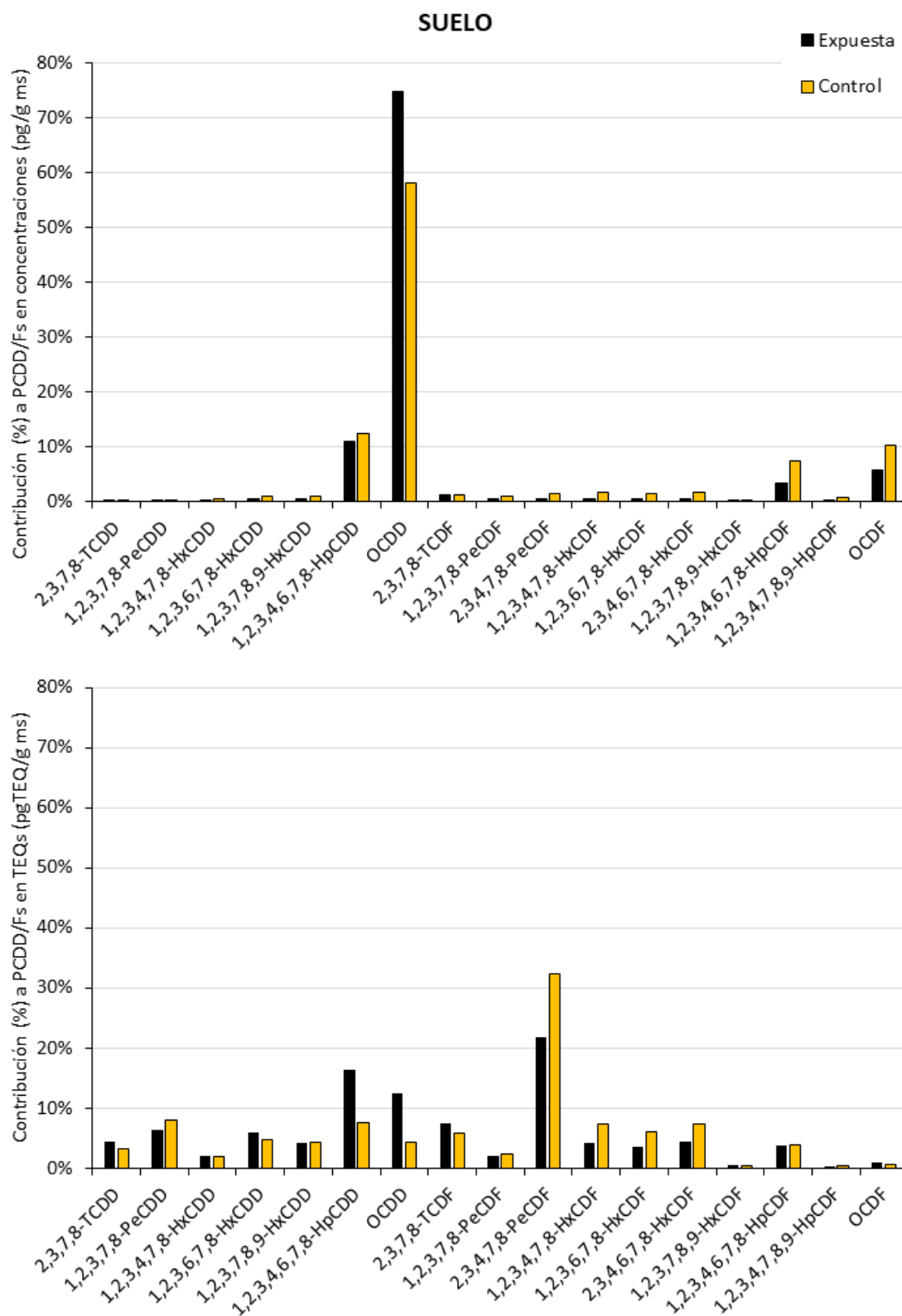


Figura 8: Contribución de cada congénero de dioxinas y furanos a la suma de PCDD/Fs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de suelo en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.

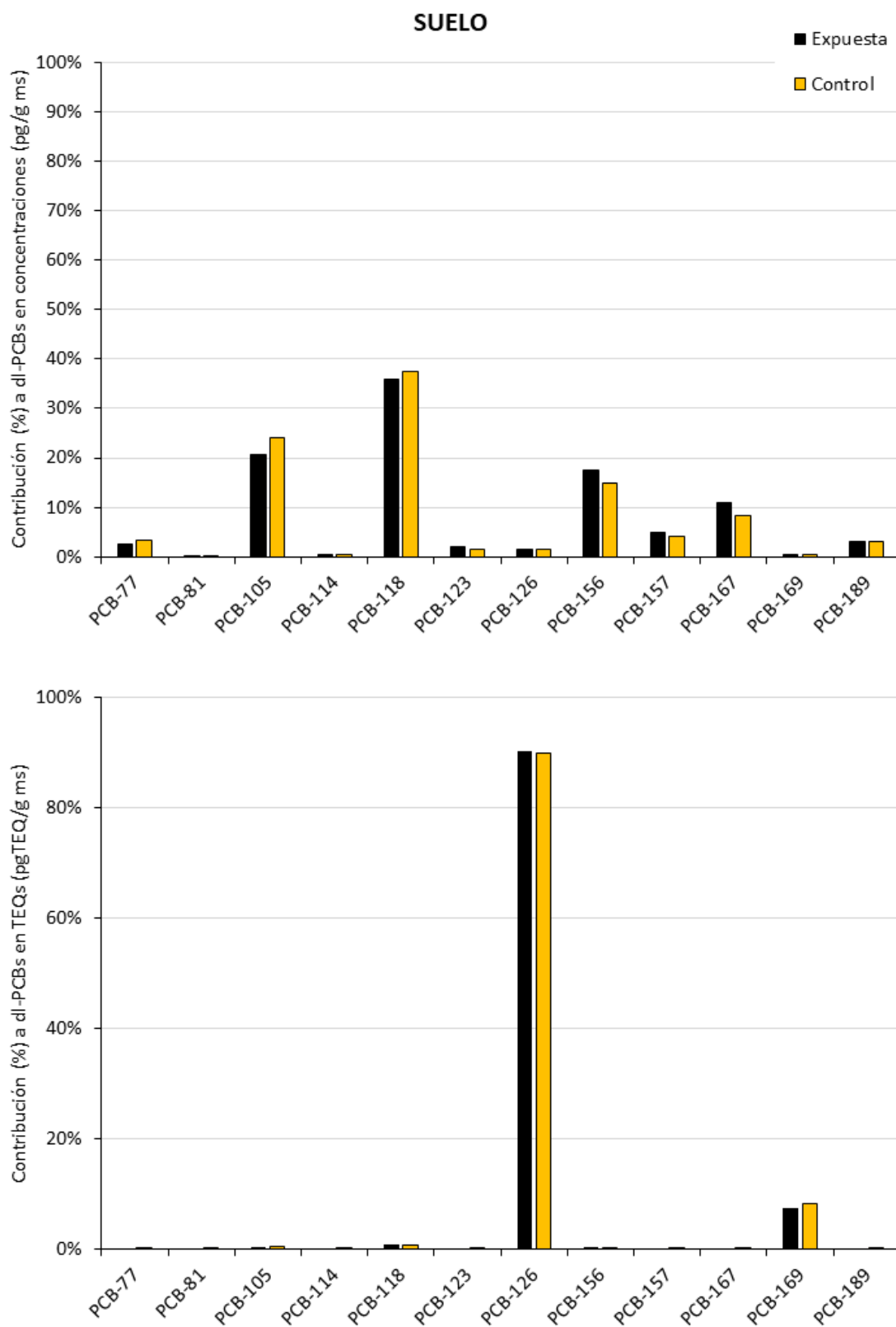


Figura 9: Contribución de cada congénere de dl-PCBs a la suma de dl-PCBs en concentraciones (arriba) y en TEQs (abajo) de las muestras de suelo en porcentajes. Comparación de la zona expuesta y la zona control.

Los resultados de los modelos lineales generalizados (GLM) se recogen en la Tabla 15. Las muestras de leche para PCDD/Fs, dl-PCBs y PCDD/Fs+dl-PCBs, no muestran cambios entre la zona expuesta y la zona control, ni a lo largo de los años. Sin embargo, en el caso de las muestras de huevos, se observa que en la zona expuesta la concentración de PCDD/Fs+dl-PCBs es 1.424 veces mayores que en la zona control. Además, las muestras de suelo muestran cambios a lo largo de los años, siendo 1.684 veces mayores en el año 2023 frente al año 2019.

Tabla 15: Resultados del análisis GLM utilizando el año y la zona de muestreo como factores fijos y las concentraciones de contaminantes como variable de respuesta para cada tipo de muestra (leche, huevos, suelo). Los valores en negrita indican significación estadística.

	PCDD/F		dl-PCB		PCDD/F+dl-PCB	
	Coef. (antilog)	p-valor	Coef. (antilog)	p-valor	Coef. (antilog)	p-valor
Leche						
Año						
2019 (Ref.)	0.447	<0.001	0.372	<0.001	0.829	0.115
2021	1.010	0.832	1.101	0.714	1.077	0.580
2022	1.052	0.286	1.097	0.732	1.099	0.497
2023	1.046	0.336	1.182	0.531	1.131	0.370
Zona						
Control (ref.)	0.462	<0.001	0.412	<0.001	0.901	0.057
Expuesta	0.997	0.895	1.006	0.965	1.006	0.939
Huevos						
Año						
2019 (Ref.)	0.259	<0.001	0.110	<0.001	0.378	<0.001
2021	1.300	0.336	1.501	0.397	1.411	0.261
2022	1.375	0.252	0.913	0.852	1.279	0.427
2023	1.179	0.549	1.116	0.819	1.213	0.530
Zona						
Control (ref.)	0.289	<0.001	0.101	<0.001	0.398	<0.001
Expuesta	1.238	0.140	1.534	0.094	1.424	0.027
Suelo						
Año						
2019 (Ref.)	1.059	0.724	0.392	<0.001	-	-
2021	1.373	0.182	0.964	0.906	-	-
2022	1.489	0.095	1.286	0.411	-	-
2023	1.684	0.030	1.202	0.547	-	-
Zona						
Control (ref.)	1.539	0.001	0.371	<0.001	-	-
Expuesta	0.869	0.418	1.331	0.186	-	-

5. DISCUSION

Los resultados de PCDD/Fs, dl-PCBs y PCDD/Fs + dl-PCBs en leche fueron 0.46 (0.45; 0,48) pg OMS2005-TEQ/g grasa, 0.42 (0.36; 0.49) pg OMS2005-TEQ/g grasa y 0.91 (0.84;0.99) pg OMS2005-TEQ/g grasa, respectivamente. En huevos fueron 0.33 (0.29; 0.38) pg OMS2005-TEQ/g grasa PCDD/Fs, 0.13 (0.10; 0.17) pg OMS2005-TEQ/g grasa dl-PCBs y 0.49 (0.42; 0.58) pg OMS2005-TEQ/g grasa PCDD/Fs + dl-PCBs. Estos resultados se encuentran muy por debajo del límite establecido por el Real Decreto 1259/2011 y son inferiores al nivel de acción recomendado por la Comisión Europea. En huevos los dl-PCBs contribuyeron en un 28% al total, sin embargo, en la leche la contribución de dl-PCBs y PCDD/Fs fue similar, tal y como se ha observado en un estudio realizado recientemente, donde han analizado las concentraciones de estos compuestos en muestras de alimentos, suelo y sedimentos de todo el mundo (Fiedler et al., 2023).

Los niveles en leche obtenidos en este estudio son similares a los encontrados en una revisión realizada a nivel europeo por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) en el periodo 2010-2016 donde los niveles para PCDD/Fs encontrados en leche de producción local oscilaban entre 0.28 y 0.44 pg OMS2005-TEQ/g grasa (EFSA, 2018). Asimismo, los niveles de este estudio son inferiores a los encontrados en Cataluña en leche de vaca de 0.81 pg OMS1998-TEQ/g grasa para PCDD/Fs y de 1.20 pg OMS1998-TEQ/g grasa para dl-PCBs en el año 2000 (Eljarrat et al., 2002). Resultados similares fueron observados en leche para PCDD/Fs + dl-PCBs, en dos restudios realizados en Italia recientemente 0.21-0.54 pg OMS2005-TEQ/g grasa (Varra et al., 2023) y 0.78 pg OMS2005-TEQ/g grasa (Barone et al., 2021) y en otro realizado en Países bajos en el período 2001-2011 (0.73 pg OMS2005-TEQ/g grasa) (Adamse et al. 2017).

No obstante, en algunos estudios se han superado los niveles de acción recomendados por la Comisión Europea, como en el realizado en Turquía en 2018 en el que se analizaron los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs en muestras de aire, leche y suelo recogidas alrededor de una incineradora de residuos urbanos. En este estudio el nivel máximo obtenido para PCDD/Fs + dl-PCBs en la leche de vaca fue de 1,75 pg OMS2005-TEQ/g grasa (Güzel et al. 2020). En otro estudio realizado en china en el que se analizaba leche de supermercado se detectaron niveles de $2,06 \pm 2,35$ pg OMS2005-TEQ/g grasa (Shen et al. 2017). Sin embargo, en un estudio realizado en Madrid en el periodo 2010-2012 el nivel para PCDD/Fs + dl-PCBs en leche de supermercado fue mucho menor (0.23 pg OMS2005-TEQ/g grasa) (García-Bermejo et al., 2017). En un estudio realizado recientemente en Polonia, también se obtuvieron mayores concentraciones en la leche de vaca de granjas locales que en la leche procedente de supermercados, siendo la diferencia en el valor medio de hasta 1 pg OMS2005-TEQ/g grasa (Rusin et al., 2019).

La EFSA en 2018 revisó numerosos informes y estudios relativos a las concentraciones de dioxinas en huevos de gallina, estableciendo unos rangos de referencia entre 0,47 y 0,58 pg OMS2005-TEQ/g grasa para PCDD/Fs y entre 1,18 y 1,31 pg OMS2005-TEQ/g grasa para PCDD/Fs + dl-PCBs. Los resultados obtenidos en este estudio se encuentran por debajo de ese rango siendo menores o similares a los obtenidos en diferentes estudios realizados en Cataluña donde se obtuvieron concentraciones de PCDD/Fs de 0,46 pg OMS1998-TEQ/g grasa y de dl-PCBs de 0,58 pg OMS1998-TEQ/g grasa (Eljarrat et al., 2002), de un estudio realizado en Alemania entre el 2002 y 2009 con concentraciones en el rango de 0,50-1,40 pg OMS2005-TEQ/g grasa para PCDD/Fs y de 0,50-4,70 pg OMS2005-TEQ/g grasa para dl-PCBs (Schwarz et al. 2014), y de otro estudio realizado en Italia en el 2019 con niveles medios de PCDD/Fs + dl-PCBs de 0,71 pg OMS2005-TEQ/g grasa.

Otros estudios refieren concentraciones mucho menores de PCDD/Fs pero niveles más altos de dl-PCBs. En el estudio de Madrid citado anteriormente los huevos recogidos en el supermercado presentaban bajas concentraciones de PCDD/Fs de 0,093 pg OMS2005-TEQ/g grasa y niveles altos de dl-PCBs de 1,20 pg OMS2005-TEQ/g grasa (García-Bermejo et al. 2017).

Las gallinas camperas que tienen acceso al exterior producen huevos con mayores concentraciones de PCDD/Fs + dl-PCBs (EFSA, 2018, Rusin et al., 2019; Lin et al., 2012; Hoogenboom et al., 2016). Esto se debe a que las gallinas bioacumulan estas sustancias mediante la ingestión de partículas de tierra contaminada a través de la deposición del polvo ambiental que contiene PCDDs, PCDFs y PCBs (Piskorska-Pliszczynska et al. 2014). Se estima que el suelo constituye un 8 % de la dieta de las aves de corral, debido a que ingieren entre 11 y 30 g de tierra cada día (Weber et al. 2018). Además, la ingesta de lombrices e insectos presentes en el suelo supone otra forma añadida de bioacumulación (Schuler et al. 1997).

En relación a la comparación entre zonas (zona expuesta y zona control), la leche no muestra diferencias en los niveles de PCDD/F, dl-PCB y PCDD/Fs + dl-PCBs entre zonas. No obstante, los huevos de la zona expuesta presentan niveles ligeramente mayores que en la zona control. Otros estudios también refieren mayores concentraciones de dioxinas en huevos, generalmente asociados a fuentes de contaminación (industrias, incineradoras, etc.). El estudio realizado en Francia en dos zonas, una lejana y otra cercana a una incineradora, recoge mayores niveles de PCDD/Fs + dl-PCBs en los huevos de la zona cercana (36,7 pg OMS1998-TEQ/g grasa) que en los de la lejana (24,2 pg OMS1998-TEQ/g grasa) (Pirard et al. 2005). Sin embargo, en el estudio de Turquía referido anteriormente, algunas muestras de huevos de la zona expuesta presentaron concentraciones superiores al límite recomendado en relación con PCDD/Fs (2,70

pg OMS2005-TEQ/g grasa), pero la concentración para PCDD/Fs + dl-PCBs se encontraba en el rango 0,02-1,36 pg OMS2005-TEQ/g grasa (Güzel et al. 2020).

En suelo los niveles de PCDD/Fs y dl-PCB fueron de 1.60 (1.30; 1.96) pg I-TEQ/g materia seca para PCDD/Fs y 0.45 (0.34; 0.59) pg OMS2005-TEQ/g para dl-PCBs materia seca. Por lo tanto, el total de todos los compuestos de tipo dioxina en las muestras de suelo está claramente determinado en un 78 % por los niveles de dioxinas y furanos, tal y como se ha observado en el estudio de Fierdler et al. (2023). El Real Decreto 9/2005 establece un límite de 0,01 mg/kg para PCBs para los suelos de uso no urbano e industrial. Todas las muestras de este estudio estuvieron por debajo de este límite, siendo el valor medio de 0,000605 mg/kg. En España no existe un límite reglamentado para PCDD/Fs, por ello se ha tomado como referencia el establecido por el Gobierno Alemán de 5 pg I-TEQ/g ms.

La mayoría de los estudios que describen niveles en suelo refieren hacen referencia a zonas expuestas y no expuestas a fuentes contaminantes industriales, agrícolas, y a incineradoras con tecnología antigua. En el caso de los resultados presentados en este informe, no se han observado diferencias significativas entre la zona expuesta y la zona control, siendo ligeramente mayores en el caso de PCDD/Fs en la zona control y en el caso de dl-PCBs en la zona expuesta. Estos resultados son similares a los encontrados en el estudio realizado en Turquía (Güzel et al., 2020) y en China (Liu et al., 2013), donde los valores de dioxinas eran bajos tanto en la zona expuesta como en la zona control. No obstante, en el estudio realizado en Francia se obtuvieron valores tres veces más altos en la zona expuesta que en la zona control (Pirard et al., 2005).

Las muestras de alimentos no presentaron un cambio en las concentraciones de PCDD/Fs y dl-PCBs a lo largo del tiempo. Algunos estudios han observado una tendencia decreciente en los últimos años a nivel europeo (Varra et al., 2023, EFSA, 2018). En las muestras de suelo si se observa un ligero aumento a lo largo de los años de PCDD/Fs en ambas zonas. Sin embargo, se necesitaría un mayor número de muestras y un periodo de tiempo más largo para poder realizar conclusiones en cuanto a tendencia en las concentraciones.

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que las concentraciones de PCDD/Fs, dl-PCBs y PCDD/Fs + dl-PCBs son inferiores a los límites reglados por el gobierno de España y las recomendaciones realizadas por la Comisión Europea. A su vez, los niveles obtenidos son inferiores o similares a los obtenidos en otros estudios realizados a nivel nacional, europeo o mundial. Los resultados de las muestras de leche han sido similares en ambas zonas, mientras que los resultados de los huevos han sido ligeramente mayores en la zona expuesta que en la zona control. Asimismo, se observó una tendencia creciente en el nivel de PCDD/Fs en suelo a lo largo del tiempo, aunque se necesita seguir monitoreando los niveles de estos contaminantes en alimentos de producción local y suelo a fin de poder realizar conclusiones más robustas.

BIBLIOGRAFIA

- 2013/711/EU. Recomendación de la Comisión Europea de 3 de diciembre de 2013 relativa a la reducción de los niveles de dioxinas, furanos y PCB en los piensos y los productos alimenticios. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013H0711>
- Adamse P, Schoss S, Theelen RM, Hoogenboom RL. 2017. Levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food of animal origin in the Netherlands during the period 2001–2011. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34(1): 78-92.
- Barone G, Storelli A, Busco A, Mallamaci R, Storelli MM. 2021. Polychlorinated dioxins, furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) in food from Italy: Estimates of dietary intake and assessment. *Journal of Food Science*, 86(10): 4741-4753.
- BBodSch V. 1999. Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance. German Federal Council: Berlin, Germany, 1554.
- Cole-Hunter T, Johnston FH, Marks GB, Morawska L, Morgan GG, Overs M, Porta-Cubas A, Cowie CT. 2020. The health impacts of waste-to-energy emissions: a systematic review of the literature. *Environmental Research Letters*, 15(12): 123006.
- Domingo JL, Marquès M, Mari M, Schuhmacher M. 2020. Adverse health effects for populations living near waste incinerators with special attention to hazardous waste incinerators. A review of the scientific literature. *Environmental Research*, 187: 109631.
- EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain). 2018. Scientific Opinion on the risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. *EFSA Journal*, 16(11): 5333, 331 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5333>.
- Eljarrat E, Monjonell A, Caixach J, Rivera J. 2002. Toxic potency of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in food samples from Catalonia (Spain). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(5): 1161-1167.
- Erickson MD. 1997. *Analytical Chemistry of PCBs* (2nd ed.). Routledge. <https://doi.org/10.1201/9781315137452>
- Fiedler H, Ábalos M, Parera J, Abad E, Lohmann N, Neugebauer F, Rotter F, Rottler H, Horstmann, M. 2023. Dioxin-like POPs in national samples from global monitoring plan projects (2017–2019). *Chemosphere*, 325: 138386.
- García-Bermejo A, Herrero L, Gonzalez MJ, Gomara B. 2017. Occurrence and estimated dietary intake of PCBs and PCDD/Fs in functional foods enriched with omega-3 from Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(16): 3396-3405.
- García F, Barbería E, Torralba P, Landin I, Laguna C, Marquès M, Nadal M, Domingo JL. 2021. Decreasing temporal trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in adipose tissue from residents near a hazardous waste incinerator. *Science of The Total Environment*, 751: 141844.

- González N, Domingo JL. 2021. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in food and human dietary intake: An update of the scientific literature. *Food and Chemical Toxicology*, 157: 112585.
- González N, Marques M, Nadal M, Domingo JL. 2018. Levels of PCDD/Fs in foodstuffs in Tarragona County (Catalonia, Spain): spectacular decrease in the dietary intake of PCDD/Fs in the last 20 years. *Food and Chemical Toxicology*, 2018121: 109-114.
- Güzel B, Canli O, Dede Ş, Karademir A. 2020. Assessment of PCDD/F and dioxin-like PCB levels in environmental and food samples in the vicinity of IZAYDAS waste incinerator plant (WIP): from past to present. *Environmental Science and Pollution Research*, 27: 13902-13914.
- Gworek B, Hajduk A, Koda E, Grochowalski A, Jeske A. 2013. Influence of a municipal waste landfill on the spatial distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDDs/Fs) in the natural environment. *Chemosphere*, 92(7): 753-759.
- Harnly ME, Petreas MX, Flattery J, Goldman LR. 2000. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran contamination in soil and home-produced chicken eggs near pentachlorophenol sources. *Environmental Science and Technology*, 34: 1143-1149.
- Hoogenboom L, Hoffer S, Mennen M, Morgenstern P, Traag W. 2012. Dioxins formed during fires; a threat to the food chain? *Organohalogen Compounds*, 74: 1600-1603.
- Hoogenboom RL, Ten Dam G, van Bruggen M, Jeurissen SM, van Leeuwen SP, Theelen RM, Zeilmaker MJ. 2016. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and biphenyls (PCBs) in home-produced eggs. *Chemosphere*, 150: 311-319.
- Hutzinger OS, Blumich MJ, Vd Berg M, Olie KV. 1985. Sources and fate of PCDDs and PCDFs: an overview. *Chemosphere*, 14(6-7): 581-600.
- Jin R, Zheng M, Yang L, Lammel G, Zhou X, Sun Y, Chen C, Lin B, Liu G. 2023. Model Evaluation of Indoor Exposure to Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Household Fuel Combustion in Rural Areas of Tibetan Plateau. *Exposure and Health*, 15(1): 145-159.
- Liem AK, Furst P, Rappe C. 2000. Exposure of populations to dioxins and related compounds. *Food Additives & Contaminants*, 17(4): 241-259.
- Lin C, Hsu JF, Liao PC. 2012. Coexposure of dioxin-like polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in free-range hens and implications derived from congener profile analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(8): 1963-1972.
- Liu W, Li H, Tian Z, Xie H, Hu J. 2013. Spatial distribution of polychlorinated biphenyls in soil around a municipal solid waste incinerator. *Journal of Environmental Sciences*, 25(8): 1636-1642.
- Marqués M, Domingo JL. 2019. Concentrations of PCDD/Fs in human blood: A review of data from the current decade. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(19): 3566.

- Olie K, Vermeulen PL, Hutzinger O. 1977. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 6(8): 455-459.
- Pirard C, Eppe G, Massart AC, Fierens S, De Pauw E, Focant JF. 2005. Environmental and human impact of an old-timer incinerator in terms of dioxin and PCB level: a case study. *Environmental science & technology*, 39(13): 4721-4728.
- Piskorska-Pliszczynska J, Mikolajczyk S, Warenik-Bany M, Maszewski S, Strucinski P. 2014. Soil as a source of dioxin contamination in eggs from free-range hens on a Polish farm. *Science of the total environment*, 466: 447-454.
- PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente). 2007. Informe anual sobre el estado del ambiente. https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/7647/UNEP_AR_2007_SP.pdf?sequence=7&isAllowed
- Real Decreto 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. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2005-895>
- Reglamento (UE) 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. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2011-82547>
- Schuhmacher M, Mari M, Nadal M, Domingo JL. 2019. Concentrations of dioxins and furans in breast milk of women living near a hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain. *Environment international*, 125: 334-341.
- Schuler F, Schmid P, Schlatter C. 1997. The transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from soil into eggs of foraging chicken. *Chemosphere*, 34(4): 711-718.
- Schwarz MA, Lindtner O, Blume K, Heinemeyer G, Schneider K. 2014. Dioxin and dl-PCB exposure from food: the German LExUKon project. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(4): 688-702.
- Shen H, Guan R, Ding G, Chen Q, Lou X, Chen Z, Zhang L, Xing M, Han J, Wu Y. 2017. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Zhejiang foods (2006–2015): market basket and polluted areas. *Science of the Total Environment*, 574: 120-127.
- Shibamoto T, Yasuhara A, Katami T. 2007. Dioxin Formation from Waste Incineration. In: Ware, G.W., Whitacre, D.M., Gunther, F.A. (eds) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol 190. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-0-387-36903-7_1
- Svensson BG, Barregard L, Sallasten G, Nilsson A, Hansson M, Rappe C. 1993. Exposure to polychlorinated dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) from graphite electrodes in a chloralkali plant. *Chemosphere*, 27: 259–262.

- Tait PW, Brew J, Che A, Costanzo A, Danyluk A, Davis M, Khalaf A, McMahon K, Watson A, Rowcliff K, Bowles D. 2020. The health impacts of waste incineration: a systematic review. *Australian and New Zealand journal of public health*, 44(1): 40-48.
- Turrio-Baldassarri L, Alivernini S, Carasi S, Casella M, Fuselli S, Iacovella N, Iamiceli L, La Rocca C, Scarcella C, Battistelli CL. 2009. PCB, PCDD and PCDF contamination of food of animal origin as the effect of soil pollution and the cause of human exposure in Brescia. *Chemosphere*, 76: 278–285.
- Van Leeuwen FR, Feeley M, Schrenk D, Larsen JC, Farland W, Younes M. 2000. Dioxins: OMS's tolerable daily intake (TDI) revisited. *Chemosphere*, 40(9-11): 1095-1101.
- Varra MO, Lorenzi V, Zanardi E, Menotta S, Fedrizzi G, Angelone B, Gasparini M, Fusi F, Foschini S, Padovani A, Ghidini S. 2023. Safety Evaluation and Probabilistic Health Risk Assessment of Cow Milk Produced in Northern Italy According to Dioxins and PCBs Contamination Levels. *Foods*, 12(9): 1869.
- Weber R, Herold C, Hollert H, Kamphues J, Blepp M, Ballschmiter K. 2018. Reviewing the relevance of dioxin and PCB sources for food from animal origin and the need for their inventory, control and management. *Environmental Sciences Europe*, 30: 1-42.
- Weitekamp CA, Phillips LJ, Carlson LM, DeLuca NM, Hubal EAC, Lehmann GM. 2021. A state-of-the-science review of polychlorinated biphenyl exposures at background levels: relative contributions of exposure routes. *Science of The Total Environment*, 776: 145912.
- Zhang L, Pei Z, Lyu B, Li J, Zhao Y, Wu Y. 2023. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in human milk from national human breast milk monitoring in 2016–2019 in China. *Science of The Total Environment*, 872: 162243.