

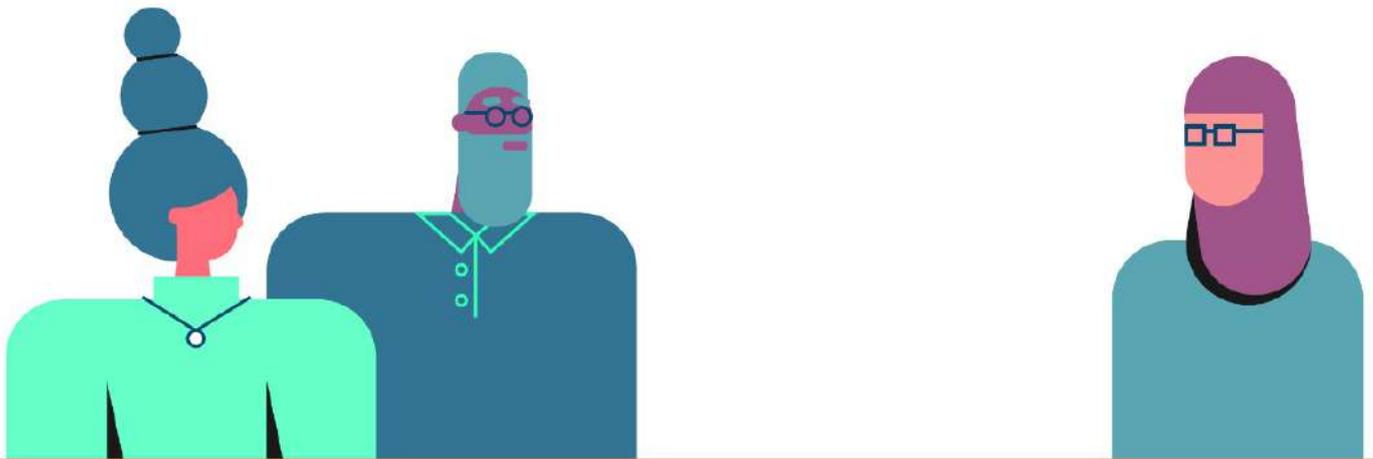
Resultados de la investigación de biomonitoreo

Madrid, España 2021

Indicadores

Huevos de gallina | Musgo | Agujas de pino





RECONOCIMIENTOS

Y CRÉDITOS

Gracias a Zero Waste Europe por hacer posible la realización de esta investigación toxicológica sobre contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en el entorno de Madrid, España.

Autores:

A.ARKENBOUT, Director de Investigación en la Fundación ToxicoWatch

K.BOUMAN, Ayudante de Investigación en la Fundación TóxicoWatch

Traducción: Mario Grande

Revisión de la versión en castellano: Carlos Arribas

HARLINGER, PAÍSES BAJOS, FUNDACIÓN TOXICOWATCH, diciembre de 2021

NÚMERO DE PUBLICACIÓN: 2021.P01

CLIENTE: Zero Waste Europe

AVISO LEGAL

La investigación de biomonitorio la ha efectuado la Fundación ToxicoWatch por encargo de Zero Waste Europe. ToxicoWatch no acepta ninguna obligación ni responsabilidad ante terceros por cualquier pérdida o daño derivado de cualquier interpretación o uso de la información contenida en este informe o confianza en las opiniones expresadas en él.

Copyright © 2021 TOXICOWATCH FOUNDATION

Esta publicación contiene material escrito y producido para su distribución pública. Se autoriza la copia o distribución de todo o parte de este material, siempre que las copias no se hagan no se distribuyan con fines comerciales y se mencione título, autoría y la referencia a la Fundación ToxicoWatch.

Todas las imágenes, gráficos y tablas diseñadas por ToxicoWatch, salvo aviso en contrario. Fotografías de las muestras, Beatriz Martín (Equipo de Muestras, Madrid), Ecologistas en Acción España

ToxicoWatch está declarada de Utilidad Pública.

www.toxicowatch.org



ÍNDICE

y abreviaturas

ÍNDICE	PÁGINA
ÍNDICE	7
Abreviaturas	9
Introducción	14
La Incineradora y su entorno	16
Dirección del viento y deposiciones	19
Dioxinas	22
Emisiones en la incineración de residuos	25
Bifenil policloradas (PCB)	27
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	29
Sustancias per y polifluoroalquiladas (PFAS)	31
Bioensayos de cuantificación de químicos	35
- DR CALUX®	36
- PAH CALUX®	37
- PFAS CALUX®	37
- FITC-T4	37
Huevos de gallinas de gallinero	39
Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA)	41
Muestra de huevos de gallinas de gallinero	43
- Biomonitorio de huevos	44
- Ubicación de huevos para muestra	45
- Contaminación por dl-BPC en huevos de gallinas de	47
- Dioxinas bromadas y halogenadas mixtas PBDD/F y PXDD/F) en huevos de gallinas de gallinero	48
Biomonitorio de la vegetación	50
- Agujas de pino	53
Resultados en la vegetación – Madrid 2021	53

- Resultados DR CALUX en agujas de pino carrasco – <i>Pinus halepensis</i>	51
- Dioxinas en arizónica – <i>Cupressus arizonica</i>	54
- Negrillo – <i>Ulmus minor</i>	55
- PAH en vegetación	57
- PFAS	58
Musgos	64
Conclusión	71
Referencias, imágenes y tablas	74

Abreviatura	Significado
APCD	Dispositivos de Control de Contaminación del aire
BAT	Mejores técnicas disponibles
BEP	Mejor práctica medioambiental
BEQ	Equivalentes biológicos
BMI	Índice de masa corporal
dl-PCB	Bifenilos policlorados similares a las dioxinas
DR CALUX®	Expresión del gen de la luciferasa activada químicamente – sensible a
dw	Peso en seco
EFSA	Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria
FITC-T4	L-tiroxina (T4) - Isotiocianato de fluoresceína
GC-MS	Cromatografía de gases-Espectrometría de masas
GenX	Ácido dímero de óxido de hexafluoropropileno (HFPO-DA o GenX)
i-PCB	Indicador de bifenilo policloradas
LB llevan a cero	Límite inferior; los resultados por debajo del límite de detección se
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
MB de detección	Límite medio; los valores se llevan a la mitad de los valores del límite
MWI	Incineradora Municipal de Residuos
ndl-PCB	Bifenilo policlorado no similar a la dioxina
ng	Nanogramo; 10 ⁻⁹ gramos
OTNOC	Operación diferente a las condiciones normales de operación
PAH	Hidrocarburos policíclicos aromáticos

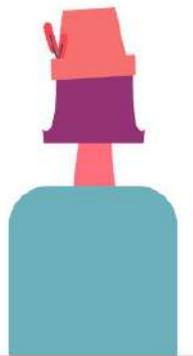
PCB	Bifenilo policloradas
PCDD	Dibenzodioxinas policloradas
PCDF	Dibenzofuranos policlorados
PFAS	Sustancias per y polifluoroalquiladas
pg	Picogramo; 10^{-12} gramos
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
RPF	Factores de potencia relativa
RvA	Consejo Holandés de Acreditación
SVHC	Sustancias de muy alta preocupación
SWI	Incineración de residuos sólidos
TCDD	2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina
TDI	Ingesta diaria tolerable
TEF	Factor de equivalencia tóxica
TEQ	Equivalentes tóxicos
TOF	Flúor orgánico total
TW	ToxicoWatch
TWI	Ingesta semanal tolerable
UB	Límite superior; los resultados por debajo del límite de detección se ponen como valores del límite de detección
µg	Microgramo 10^{-6} gramos
WtE	Residuos a energía (incineración de residuos)

Abreviatura	Dioxinas, furanos (PCDD/F) y PCBs similares a las dioxinas	Factor de equivalencia tóxica
	Congéneres	FET

Dioxinas (n=7)		
TCDD	2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	1
PCDD	1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzo-p-dioxina	1
HxCDD1	1,2,3,4,7,8-Hexaclorodibenzo-p-dioxina	0,1
HxCDD2	1,2,3,6,7,8-Hexaclorodibenzo-p-dioxina	0,1
HxCDD3	1,2,3,7,8,9-Hexaclorodibenzo-p-dioxina	0,1
HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-Heptaclorodibenzo-p-dioxina	0,01
OCDD	Octaclorodibenzo-p-dioxina	0,0003
Furanos (n=10)		
TCDF	2,3,7,8-Tetraclorodibenzofurano	0,1
PCDF1	1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzofurano	0,03
PCDF2	2,3,4,7,8-Pentaclorodibenzofurano	0,3
HxCDF1	1,2,3,4,7,8-Hexaclorodibenzofurano	0,1
HxCDF2	1,2,3,6,7,8-Hexaclorodibenzofurano	0,1

HxCDF3	1,2,3,7,8,9-Hexaclorodibenzofurano	0,1
HxCDF4	2,3,4,6,7,8-Hexaclorodibenzofurano	0,1
HPCDF1	1,2,3,4,6,7,8-Heptaclorodibenzofurano	0,01
HPCDF2	1,2,3,4,7,8,9-Heptaclorodibenzofurano	0,01
OCDF	Octaclorodibenzofurano	0,0003
Bifenilo policloradas (n=12)		
PCB77	3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo (#77)	0,0001
PCB81	3,4,4',5-Tetraclorobifenilo (#81)	0,0003
PCB126	3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo (#126)	0,1
PCB169	3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo (#169)	0,03
PCB105	2,3,3',4,4'-Pentaclorobienilo (#105)	0,00003
PCB114	2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo (#114)	0,00003
PCB118	2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo (#118)	0,00003
PCB123	2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo (#123)	0,00003

PCB156	2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo (#156)	0,00003
PCB157	2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo (#157)	0,00003
PCB167	2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo (#167)	0,00003
PCB189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo (#189)	0,00003



Introducción

La complejidad del contenido químico de los residuos domésticos e industriales actuales representa un reto para la recuperación energética de los residuos (WtE) en las incineradoras de residuos. Incluso con los más desarrollados dispositivos de control de la contaminación del aire, sigue siendo un reto enorme eliminar la multitud de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en los residuos y gases de combustión generados en la incineración de residuos. La dinámica de los procesos de combustión y las inevitables emisiones de sustancias tóxicas de alta preocupación (SVHC) al medio ambiente es el tema principal de la investigación actual en todo el mundo. Se encuentran químicos tóxicos transportados a enormes distancias desde industrias de otras partes del mundo, incluso en las zonas más remotas, como el Ártico (un medio marítimo). Dado el comportamiento transfronterizo de los contaminantes orgánicos persistentes, hacen falta tratados internacionales para regular, mitigar e incluso eliminar las emisiones de químicos tóxicos. Siguen existiendo lagunas en las normas nacionales e internacionales, que dan lugar a un deficiente registro de los contaminantes orgánicos persistentes. Según los reglamentos de la UE, las mediciones obligatorias de la incineración de residuos relativas a contaminantes tóxicos como las dioxinas se efectúan en un marco temporal muy reducido de 6-12 horas al año en óptimas condiciones y con preaviso. Dichos reglamentos se basan en análisis químicos de unas pocas dioxinas cloradas y furanos, dejando fuera muchos otros COP como las dioxinas bromadas y las PFAS. Las limitaciones de los análisis químicos GC-MS podrían superarse mediante la aplicación de bioensayos para medir los COP incluso en los gases de combustión de una incineradora. El monitoreo continuo de dioxinas y otras sustancias de muy alta preocupación en la chimenea da una idea mucho más precisa de las emisiones de la combustión, especialmente cuando se miden en casos de combustión incompleta, como en las condiciones de operación excepcionales de un cierre o una puesta en marcha.

Hay cada vez más conciencia y preocupación en todo el mundo por los efectos potencialmente tóxicos de los COP sobre la salud humana y el medio ambiente. En particular, hay que informar a las personas que viven cerca de incineradoras de residuos sobre los riesgos para la salud (por exposición a corto y largo plazo a emisiones), la seguridad de tales instalaciones de combustión y el cumplimiento de las normas, no solo en condiciones normales sino en condiciones de operación fuera de lo normal (OTNOC) como cierres, puestas en marcha y averías.

ToxicoWatch (TW) quiere servir de puente entre la población, la ciencia y el gobierno con respecto a dioxinas, COP e incineración de residuos. TW investiga sobre dioxinas centrándose en posibles fuentes como las emisiones por incineración de residuos mediante una cuidadosa selección de muestras de biomarcadores en una zona determinada. Un muestreo con matrices concretas como distancia, ubicación de las muestras y recogida de información sobre la investigación hay que hacerlo con referencias según la teoría del muestreo (TOS) en beneficio de la investigación. Las biomatrices del presente estudio son básicamente huevos de gallinas de gallinero, agujas de pino y musgos. Los análisis químicos se amplían con bioensayos innovadores para investigar un espectro más amplio de COP tales como los PCB similares a las dioxinas, otras dioxinas halogenadas (mixtas), HAP y PFAS.

Este estudio forma parte de un proyecto de investigación europeo de biomonitorio de emisiones de COP en posible relación con la incineración de residuos (WtE). El proyecto se lleva a cabo simultáneamente en 2021 y 2022 en tres países: Lituania, España y la República Checa. La Fundación ToxicoWatch, radicada en los Países Bajos, participa como socio científico junto con tres organizaciones ecologistas: Ecologistas en Acción (España), Hnutí DUHA (Lituania) y Žiedinė Ekonomika (República Checa), coordinados todos por Zero Waste Europe.



La incineradora

y su entorno

La incineradora de residuos municipales (WtE) de Valdemingómez se encuentra al suroeste de Madrid, España, y pertenece al Ayuntamiento de la capital. Creada en 1996, actualmente quema una media de 900-1000 toneladas de residuos al día, con tres hornos en operación. Valdemingómez viene incinerando más de 300.000 toneladas al año desde 2018. La energía de esta planta de incineración WtE de la fracción recuperable procede actualmente de varias plantas de clasificación y reciclado que procesan residuos sólidos urbanos: la planta de La Paloma, la planta de Las Dehesas y la propia planta de Las Lomas. Todas estas plantas están situadas en el Parque Tecnológico de Valdemingómez. Las dos últimas son una nueva planta de tratamiento y compostaje de materia orgánica. Recogen principalmente materia orgánica, aluminio y materiales ferrosos. El resto es lo que se considera Combustible Derivado de Residuos (RDF).

La incineradora de residuos tiene tres líneas que pueden operar simultáneamente, con dos incineradoras de lecho fluidizado donde se quema el RDF. La caldera, donde el calor de los gases de combustión se recupera para generar electricidad y finalmente un sistema de limpieza de gases. El sistema de limpieza de gases de combustión consta de varias fases: retirada de partículas gruesas mediante un sistema de ciclones; absorción semihúmeda para reducir los gases ácidos (sobre todo, HCl y SO₂) mediante aspersion de cal hidratada; adsorción con carbono activado, por la que se retiran de la corriente del gas dioxinas y furanos, entre otros contaminantes; el filtro de mangas de la instalación de incineración de residuos, donde se retienen las partículas más finas y el carbono activado usado con anterioridad; y la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno. La chimenea alcanza una altura de 45 metros, lo cual hace probable que puedan encontrarse en las inmediaciones sustancias de muy alta preocupación (SVHC). Desde hace mucho tiempo la incineradora de residuos se ha encontrado con la oposición de personas seriamente preocupadas por los riesgos para la salud derivados de las emisiones de sustancias tóxicas de la incineradora WtE. Hay planes para cerrar la incineradora de Valdemingómez en 2025.

Figura 1: La incineradora de residuos del Parque Tecnológico de Valdemingómez

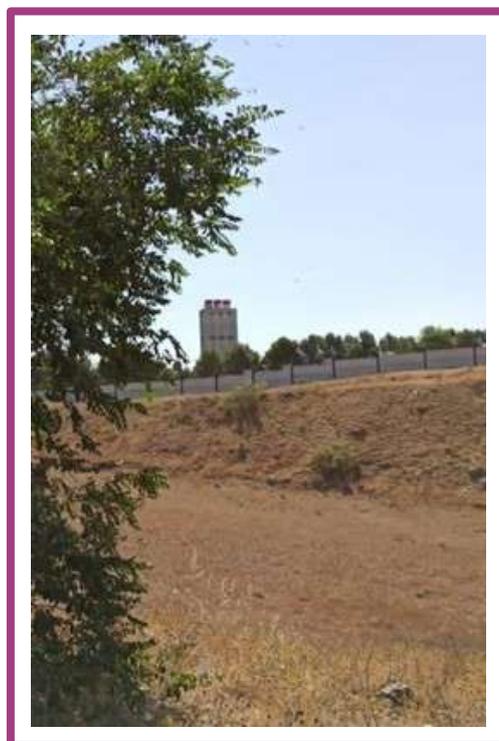
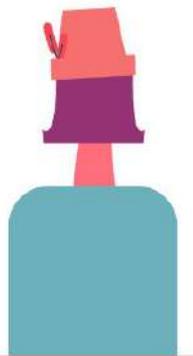


Figura 2: Viviendas de los vecinos (7.283) de la Cañada Real Galiana, Madrid (Fuente: Google Earth)



La principal zona habitada próxima a la incineradora es la Cañada Real Galiana. Según el Comisionado de la Comunidad de Madrid, en la Cañada Real viven 7.283 personas. Los habitantes de la zona suelen carecer de servicios básicos como agua corriente potable y electricidad.



Dirección del viento

y deposiciones

La dirección media del viento en Madrid se muestra en la figura 3.¹ Puede usarse como modelo para predecir posibles deposiciones de la incineradora. La dirección dominante del viento es principalmente suroeste y norte. El uso de una rosa de los vientos para modelizar las emisiones de las deposiciones de la incineración tiene sus limitaciones. La figura 4 muestra a la izquierda la dirección dominante del viento en Harlingen, Países Bajos, viento suroeste procedente del mar del Norte. El 1 de octubre de 2015 hubo una avería importante en la planta de incineración WtE, que fue acompañada de prolongadas emisiones de nubes negras que aquel día soplaban en dirección al mar del espacio las Wadden protegido por la UNESCO. La ciudad y la región de Harlingen (Países Bajos) se libraron de una enorme nube tóxica de dioxinas. Este ejemplo de un desastre en un proceso de incineración de residuos ilustra las limitaciones de usar “modelos de seguridad” por la dirección media anual del viento para determinar la carga de las deposiciones por emisiones. Durante situaciones OTNOC como averías, cierres y puestas en marcha puede haber y habrá densas nubes de polvo procedente de las emisiones. Estudios de TW han revelado que en unas pocas horas de emisiones de dioxinas se emite mucha mayor cantidad que la cantidad anual en un modelo de medición de dioxinas calculado para 12 horas (2x6 horas al año y con preaviso) en condiciones normales de operación. Suponiendo que la emisión de dioxinas es un proceso discontinuo, el cálculo sobre la base de la dirección y velocidad medias del viento es irrelevante ya que puede haber grandes emisiones en un breve período de tiempo. La Figura 4 muestra huevos contaminados de dioxinas de una investigación de TW sobre la incineradora de residuos WtE de Harlingen, Países Bajos.

Figura 3: Rosa de los vientos anual y quincenal en Madrid, España

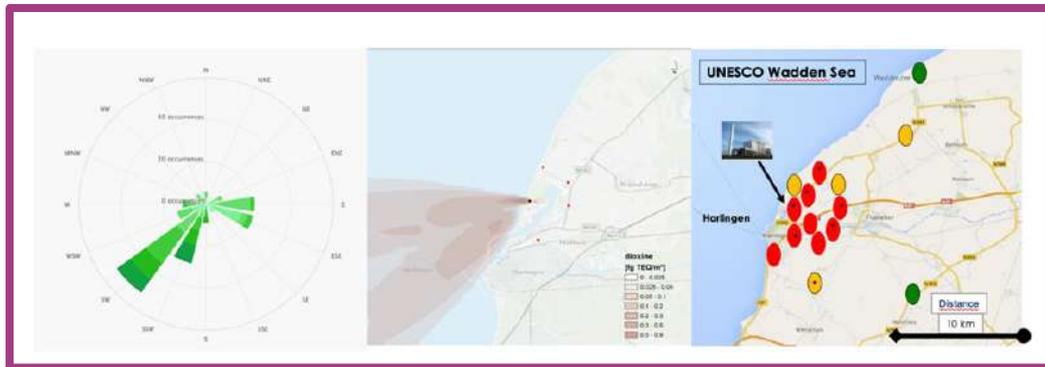


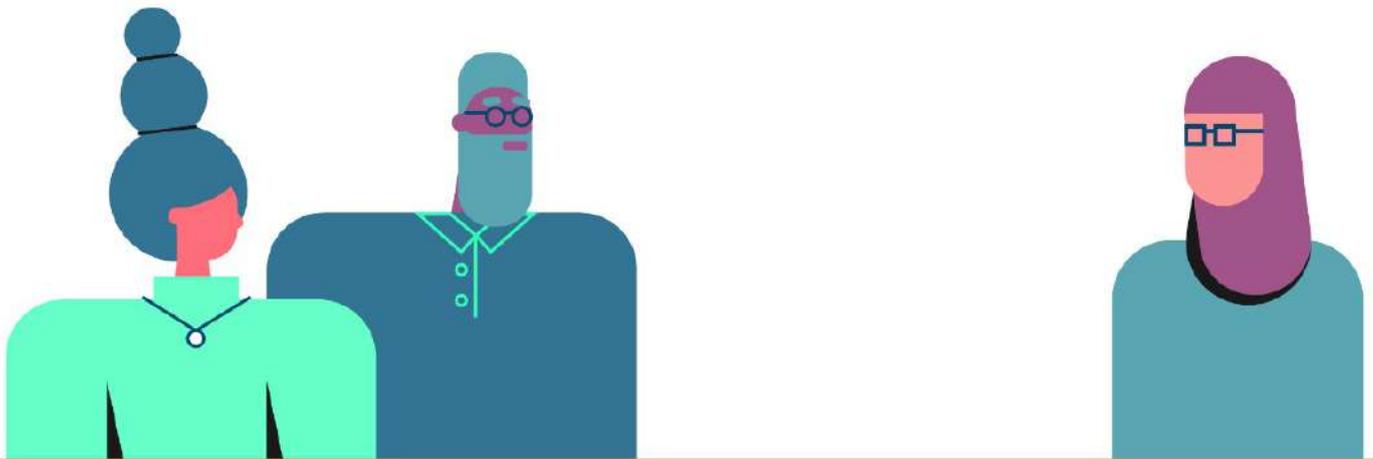
La dirección del viento es un indicador, pero la deposición de emisiones puede variar completamente cuando se incluyen situaciones excepcionales OTNOC y otros parámetros como la fumigación a orillas del mar, o cadenas montañosas y valles, como debería hacerse.

En un corto período de tiempo, en horas, incluso minutos, pueden emitirse nubes de polvo cargado de COP extremadamente contaminantes con independencia de cuál sea el viento dominante en ese momento. Esto relativiza el uso de la dirección media dominante del viento para calcular modelos de emisiones de COP.

1 *Estudio de evaluación de la incidencia en la salud de las emisiones procedentes del parque tecnológico de Valdemingómez, Madrid 2019, page 165.*

Figura 4: Rosa de los vientos de Harlingen (a), nube de dioxina durante el desastre de 2015 (b); huevos contaminados, Harlingen (c), Países Bajos

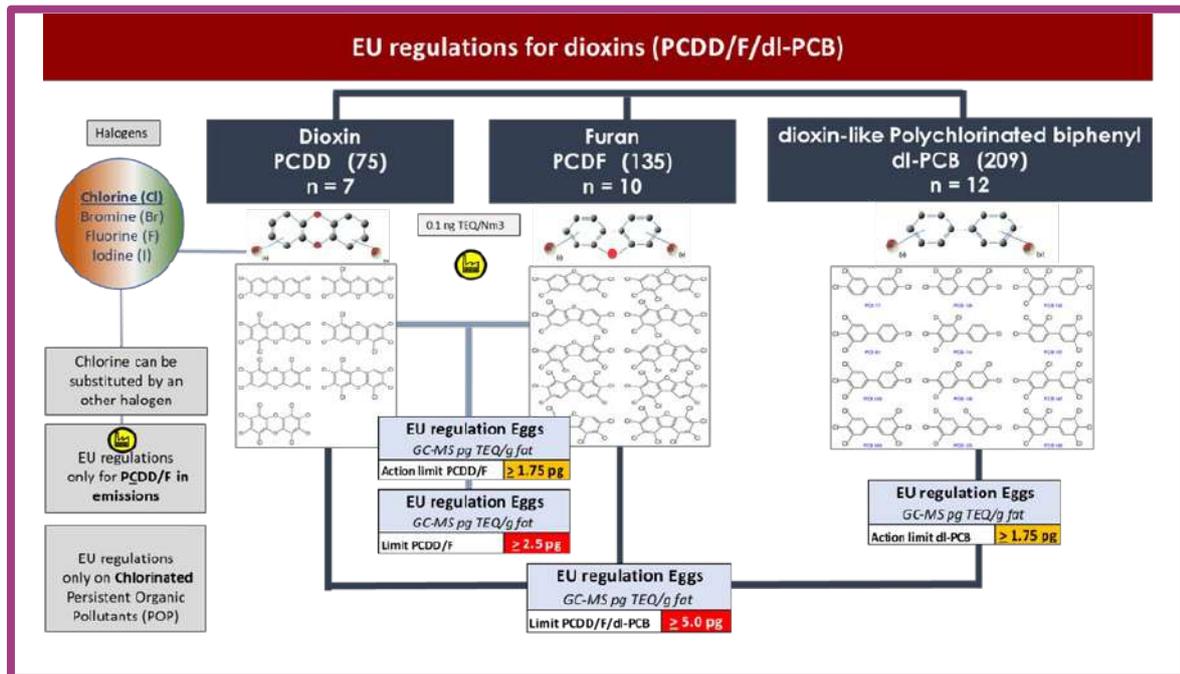




Dioxinas

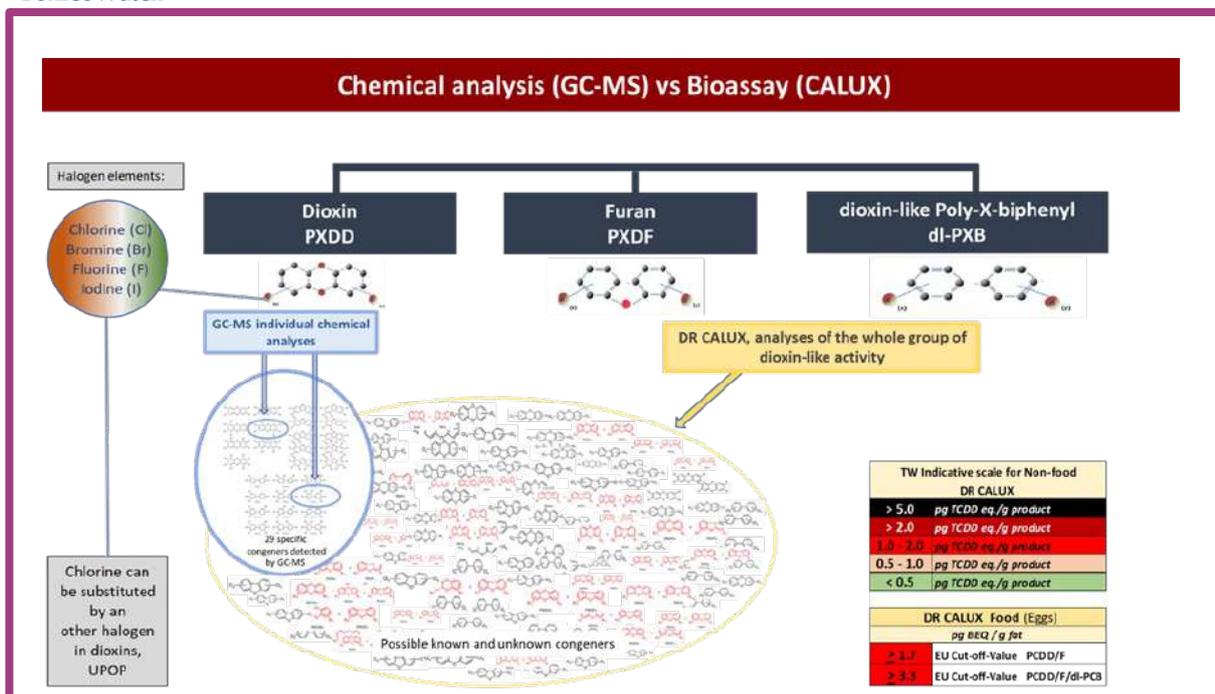
La UE fija un límite de 2,5 pg de TEQ/g en materia grasa para las PCDD/F y de 5,0 pg de TEQ/g en materia grasa para la suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) en huevos. El límite de acción se fija en 1,75 pg TEQ/g en materia grasa para las PCDD/F y dl-PCB en huevos, ver figura 6. Los límites de la UE para el bioensayo DR CALUX están en 1,7 BEQ/g en materia grasa (huevos) y 3,3 pg en materia grasa (huevos) para la suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB), ver figura 7.

Figura 6: Normas UE sobre dioxinas (PCDD/F/dl-PCB), © ToxicoWatch



La Figura 7 muestra la diferencia entre los análisis químicos con GC-MS y el bioensayo DR CALUX. El GC-MS analiza compuestos específicos y DR CALUX mide el efecto tóxico total de una mezcla de actividad similar a la dioxina.

Figure 7: El análisis químico GC-MS de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) y el bioensayo DR CALUX, © ToxicoWatch





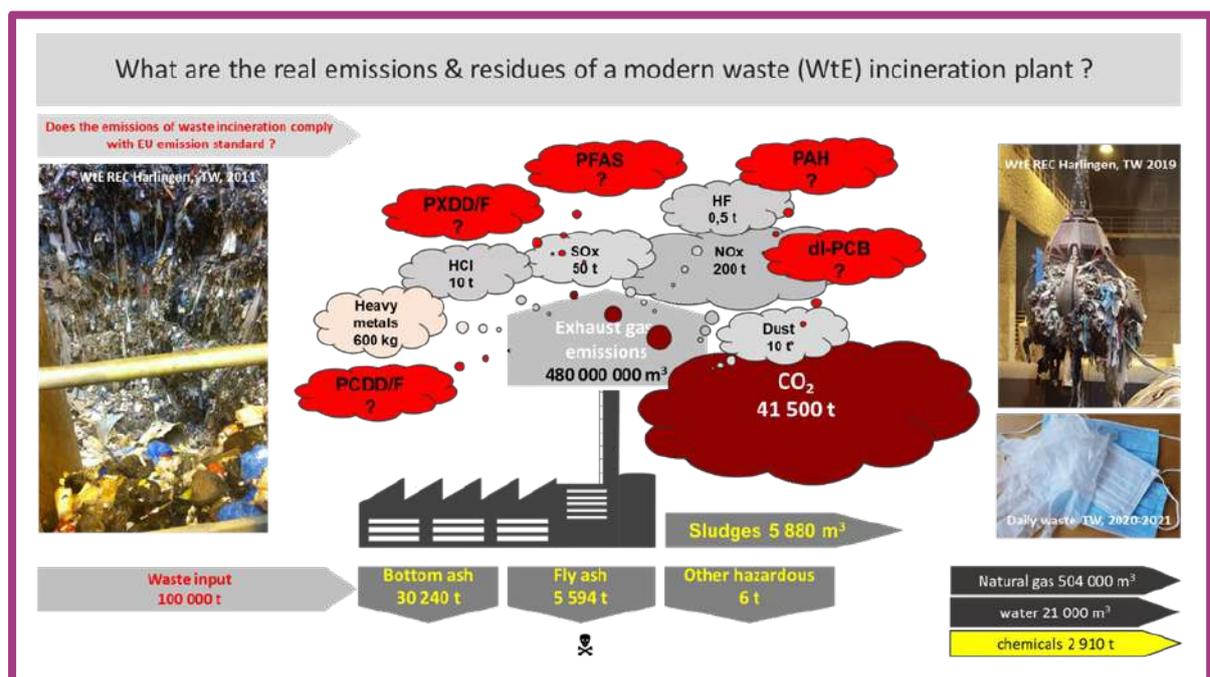
Emisiones

en la incineración de residuos

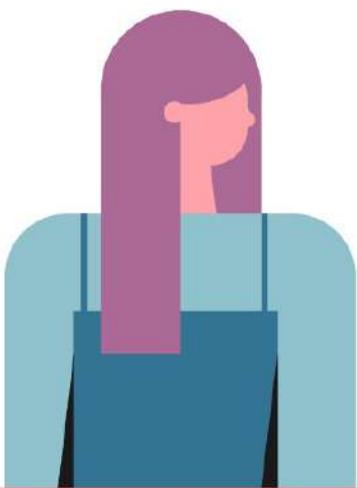
En esta investigación de biomonitorio se pone el acento en contaminantes orgánicos persistentes (COP) como PCDD/F, PXDD/F PAH y PFAS. Ver las nubes rojas de la Figura 8. Una cuestión fundamental en esta investigación es si la incineración de residuos es una solución para la gestión de los residuos y la producción de energía cuando hay una producción y emisión involuntaria de COP como las dioxinas (PCDD/F/di-PCB). La figura 8 muestra las cantidades de emisión por 100.000 toneladas de residuos. La figura muestra la configuración de la incineradora REC de residuos WtE de Harlingen, Países Bajos, con una configuración específica de Dispositivos de Control de Contaminación del Aire (APCD) y una determinada entrada de residuos. Hay una gran diferencia en el importante volumen de megatoneladas de dióxido de carbono CO₂ y la cantidad relativamente pequeña con una extrema toxicidad de las dioxinas, expresada en miligramos.

Aunque esta investigación se centra principalmente en las emisiones de sustancias por el aire, que es solo una pequeña cantidad de las sustancias tóxicas, el grueso lo constituyen los residuos de la incineradora, como las cenizas volantes y las escorias. El procesamiento, almacenamiento y gestión sostenible de los residuos de la incineración comportan un riesgo medioambiental.⁵ Para una mayor sostenibilidad y un medio ambiente sano se ha de aumentar el reciclado de los materiales de desecho. En este sentido es importante la producción de productos sin componentes tóxicos para prevenir el reciclaje tóxico (por desconocimiento) y con ello el posible tsunami de reciclaje tóxico enmascarado en el futuro.

Figura 8: ¿Cuáles son las verdaderas emisiones de una planta incineradora moderna WtE?, © Toxicowatch



5 Toxicowatch (2020). *The hidden impacts of incineration residues*, Zero Waste Europe



Bifenil policloradas

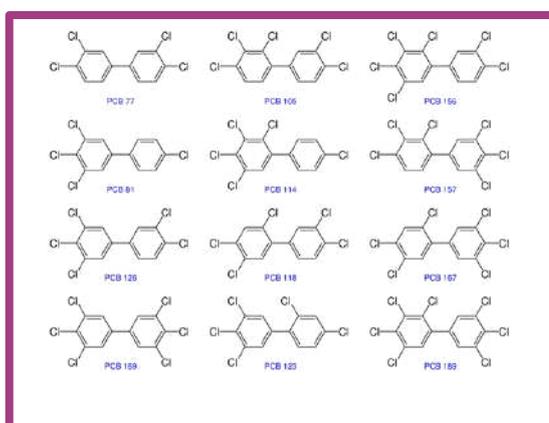
(PCB)

Las sustancias bifenil policloradas (PCBs) son químicos ampliamente utilizados en los procesos industriales desde la década de 1930 hasta finales de la década de 1970. Se hizo un uso extensivo de PCBs en muchas aplicaciones industriales, como en transformadores eléctricos a prueba de fuego y condensadores aislantes. Estas sustancias se usaron como fluidos intercambiadores de calor y en los procesos de manufactura de aluminio, cobre, hierro y acero.

Los PCBs se usaron también como plastificantes, en productos de goma natural y sintética, tales como adhesivos, materiales aislantes, ignífugos, lubricantes en el tratamiento de madera, tejidos, papel y amianto, estabilizadores químicos de pinturas, pigmentos y como agentes dispersantes en formulaciones de óxido de aluminio. Se añadieron pequeñas cantidades de PCBs a tintas, plásticos, selladores, adhesivos y disolventes de tinte para papel autocopiativo. Aunque su producción terminó en 1979, todavía hay grandes cantidades de PCBs en el medio ambiente.⁶

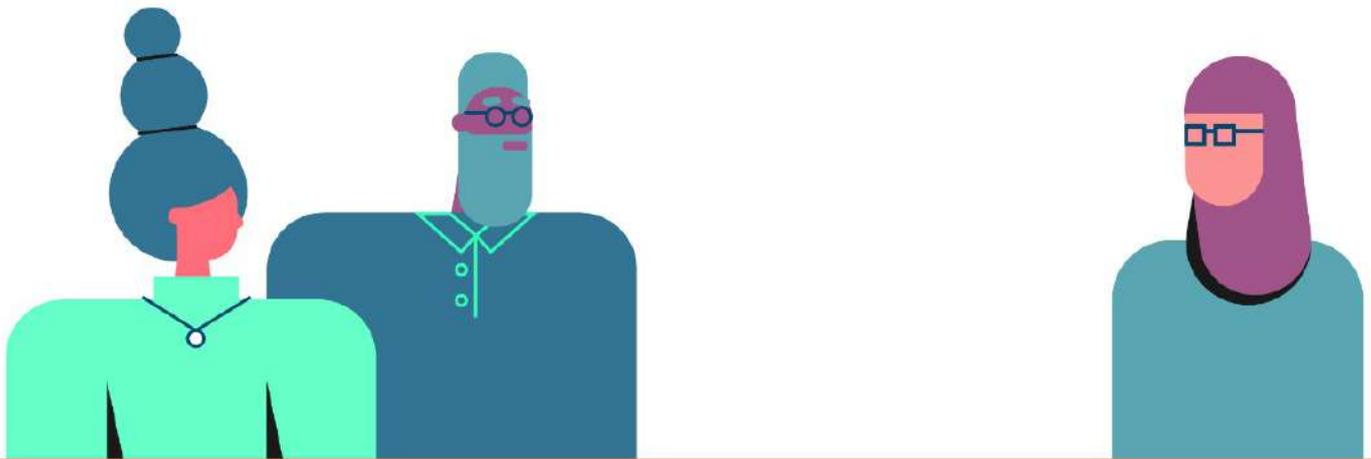
Desde un punto de vista toxicológico hay una diferencia significativa entre PCBs similares a las dioxinas y PCBs no similares a las dioxinas. Los congéneres de PCB sin cloro en posiciones orto se llaman “coplanares” porque los dos anillos bencénicos adoptan una configuración plana. Este subgrupo de 12 congéneres de PCB (sustituido el cloro no orto y mono orto) con al menos cuatro sustitutos del cloro adoptan fácilmente una estructura coplanar con propiedades toxicológicas similares a las 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxinas (TCDD), ver Figura 9. Este subgrupo se denomina PCBs similares a las dioxinas (dl-PCBs) y se les denomina como los 12 PCBs similares a las dioxinas, ver también Figura 5, 6. Debido a sus propiedades lipofílicas y a su escasa degradación los PCDD/Fs y los dl-PCBs se acumulan en la cadena alimentaria y son persistentes en el medio ambiente. La prevención o reducción de la exposición humana es mejor hacerla con medidas en origen, es decir, un control estricto de los procesos industriales para reducir la formación de dioxinas. La mayor incertidumbre con los PCB y las emisiones de las incineradoras provienen de la composición del contenido de los residuos y la distribución del PCB entre aire y los residuos. Un estudio de TW ha revelado que el 10% de las emisiones de gases de combustión por la chimenea de una incineradora son PCBs similares a las dioxinas.⁷ Sin embargo, en biomatrices del entorno de la incineradora, como huevos, leche y vegetación la contribución de TEQ dl-PCB suele superar el 50%. Hacen falta más investigaciones para confirmar la relación directa con las emisiones de un incineradora de residuos. El PCB 126 es particularmente dominante en todas las muestras de las biomatrices.

Figura 9: Congéneres de PCB similares a las dioxinas (dl-PCB)



6 Petrlik J., Arkenbout A. (2019) Dioxins – The old dirty (dozen) guys are still with us www.researchgate.net/publication/332877688

7 Toxicowatch (November 2018). Hidden Emissions: A story from the Netherlands, a case study, Zero Waste Europe, zerowasteurope.eu/wp-content/uploads/2018/11/NetherlandsCS-FNL.pdf



Hidrocarburos aromáticos policíclicos

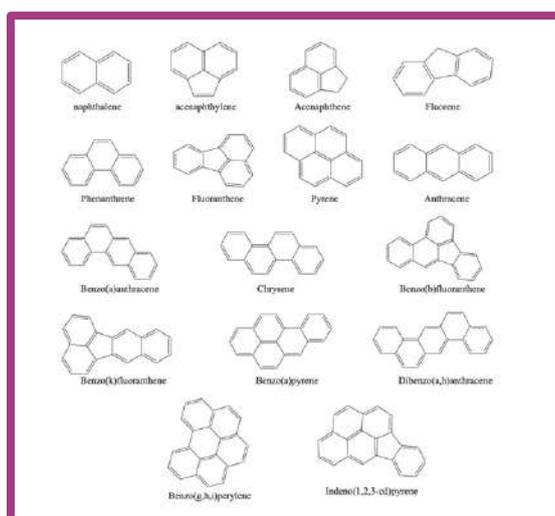
(HAP)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) representan una clase de compuestos muy difundidos en el medio ambiente y con una variada gama de efectos toxicológicos. Esta clase de compuestos es conocida por sus propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas. Los HAP comportan el desarrollo de una variedad de trastornos que afectan a todos los sistemas corporales de los seres vivos, además de causar cáncer de piel y otras enfermedades cutáneas en animales y humanos.

El HAP con más de cuatro (4) anillos de benceno es el de mayor actividad carcinogénica. Es capaz de reducir la eficacia de la vacuna del sarampión mediante inmunotoxicidad a células inmunes innatas y adaptativas⁸. La medición rutinaria de contaminación de los HAP suele implicar el análisis químico de un selecto grupo de representantes. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la Comisión Europea (UE) clasifican 16 HAPs como contaminantes prioritarios (EPA-16): naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno (B[a]P), indeno [1,3-c,d]pireno, benzo[g,h,i]perileno y dibenzo[a,h]antraceno, ver Figura 10.

Sin embargo, esto da lugar a una subestimación de los HAP en una muestra⁹. Los HAP forman un gran grupo de varios miles (>10.000) de compuestos teniendo en cuenta la sustitución con diversos halógenos, grupo hidroxilo o cuando un átomo de nitrógeno puede estar en el anillo en lugar de un átomo de carbono. En esta investigación se ha usado un método de análisis de bioensayo (PAH CALUX) para medir el efecto tóxico total de los HAP tóxicos en una muestra. Al hacer la medición con un análisis químico (GC-MS) en una muestra con congéneres individuales conocidos de los HAP, como el benzo[a]pireno, los resultados con un análisis de bioensayo (PAH CALUX) son idénticos en cuanto a los valores medidos, si se tiene en cuenta el Factor de Potencia Relativa (RPF). En muestras medioambientales, como las de esta investigación, se encuentran altos niveles de HAP porque el bioensayo mide el efecto tóxico total de todos los HAP presentes en la muestra. Los resultados de un análisis PAH CALUX se expresarán en cantidades equivalentes de benzo[a]pireno, un carcinógeno de clase 1B.

Figura 10: Estructuras moleculares de los PAHS más comunes (Hussain 2018)



8 Ruri Vivian Nilamsari et al. 2020. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Reduces the Effectiveness of Measles Vaccination Through Immunotoxicity to Innate and Adaptive Immune Cells. *Research J. Pharm. and Tech.* 2020; 13(12):6128-6131.

9 Andersson J.T., Achten C. (2015). Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes - *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35:330-354

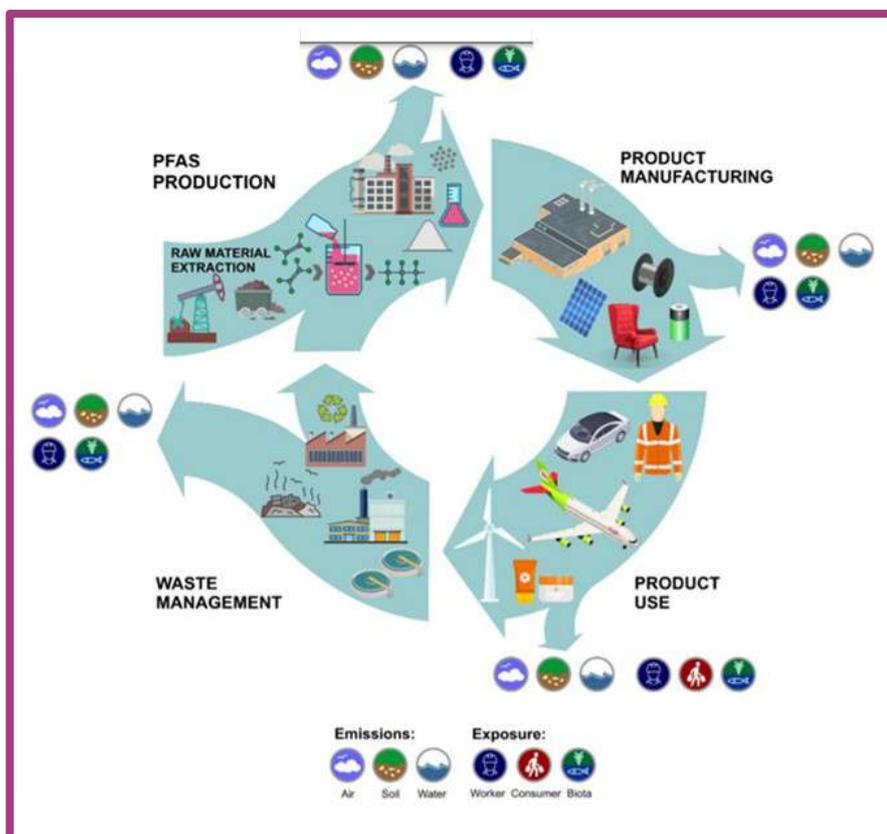


Sustancias Per y Polifluoroalquiladas

(PFAS)

Las sustancias Per y Polifluoroalquiladas (PFAS) son una clase de químicos artificiales con una amplia gama de aplicaciones industriales y comerciales, causantes de su ubicua presencia en el medio ambiente. La lista consolidada de PFAS de la EPA contiene 6330 sustancias PFAS en el registro CAS, de las que 5264 están representadas por una estructura química definida que da lugar a mezclas cada vez más complejas que entran en el medio ambiente. Las PFAS poseen propiedades termales y químicas, estabilidad biológica, no inflamabilidad y tensoactividad. Sus amplias aplicaciones combinadas con su estabilidad química ha dado lugar a una inevitable acumulación de PFAS en el medio ambiente; y como resultado su detección en matrices medioambientales (aire, aguas residuales, ríos, polvo), en productos alimenticios, en el envasado de alimentos, en el agua potable y también en muestras humanas (leche materna, sangre) las PFAS se asocian con efectos adversos para la salud humana en la función tiroidea y el metabolismo, incluyendo el sobrepeso/obesidad, la diabetes, la resistencia a la insulina, el colesterol alto, el desarrollo fetal y el sistema inmunitario¹⁰. El riesgo de inmunotoxicidad para los humanos y la flora y fauna no puede menospreciarse¹¹.

Figura 11: Esquema del documento de trabajo del personal de la Comisión de la UE sobre las PFAS, October 2020



En el Documento de Trabajo del Personal de la Comisión de la UE sobre las Sustancias Per y Polifluoroalquiladas (PFAS) de octubre de 2020 (SWD 2020) se lee en la pág 249: “Una opinión reciente de la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) concluyó que las PFOS y las PFOA están relacionadas con la reducción de respuesta de anticuerpos a las vacunas. Además, las PFOS causan reducción en la resistencia a las infecciones.” La EFSA

10 Young, A.S. et al., (2021). *Env. Health Perspect.* 129 (4), 047010-1 to 047010-13.

11 Corsini, E., et al., *Perfluorinated compounds: Emerging POPs with potential immunotoxicity.* *Toxicol. Lett.* (2014).

concluyó que parte de la población europea sobrepasaba la ingesta semanal tolerable (TWI) de cuatro sustancias PFAS vía alimentación¹².

Sin embargo, solo se dispone de técnicas de análisis de PFAS para un limitado número de sustancias PFAS. Los análisis químicos (GC-MS) no son capaces de detectar los > 8000 congéneres de los PFAS actualmente conocidos. Se sabe que algunas sustancias están presentes y se las llama las conocidas desconocidas. Los laboratorios están empeñados en mejorar la calidad de las medidas para producir datos consistentes en el análisis de las PFAS. Tienen muchos problemas que dificultan la identificación clara de las fuentes de error. La falta de estándares analíticos, las peculiares propiedades físico-químicas de las PFCs y los efectos de las matrices son un problema común a cada paso del análisis desde el muestreo a la detección¹³. Por tanto, en este estudio de biomonitoring se ha elegido una metodología diferente de análisis para medir las PFAS en los biomarcadores del entorno de una incineradora de residuos.

El método de análisis empleado en esta investigación se basa en la competición entre la hormona tiroidea (T4) y las PFAS por el punto de unión en la proteína de la sangre transtirretina (TTR). Los métodos de análisis son el ensayo FITC-T4 y el bioensayo PFAS CALUX. El Factor de Potencia Relativa (RPF) de las 12 diferentes PFAS se expresa en equivalencia PFOA (Tabla 1, Zeilmaker 2018)¹⁴, ver Tabla 1.

Una descripción general de las formas de exposición de la población humana y el medio ambiente es la siguiente, ver Figura 12, (Sunderland et al. 2019)¹⁵.

“Las PFAS son sustancias artificiales que no se dan naturalmente. Ejemplos de PFAS son GenX, el ácido perfluorooctanoico PFOA y los sulfonatos perfluorooctanos. Las PFAS se usan en muchos productos. Como resultado, y debido a emisiones e incidencias, estas sustancias han acabado en el medio ambiente y ahora se encuentran, entre otras cosas, en el suelo, los lodos de dragado y el agua superficial”¹⁶.

Tabla 1: Factor de Potencia Relativa (RPF) de 12 PFAS expresado en equivalencia de PFOA y (RIVM, Zeilmaker 2018)

Congener	RPF
Perfluorobutanesulfonate (PFBS, C4)	0.001
Perfluorohexanesulfonate (PFHxS, C6)	0.6
Perfluorooctanesulfonate (PFOS, C8)	2
Perfluorobutanoic acid (PFBA, C4)	0.05
Perfluoropentanoic acid (PFHxA, C6)	0.01
Perfluorooctanoic acid (PFOA, C8)	1
Perfluorononaic acid (PFNA, C9)	10
Perfluoroundecanoic acid (PFUnDA, C11)	4
Perfluorododecanoic acid (PFDoDA, C12)	3
Perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA, C14)	0.3
Perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA, C16)	0.02
Perfluorooctadecanoic acid (PFODA, C18)	0.02

12 ec.europa.eu/environment/pdf/chemicals/2020/10/SWD_PFAS.pdf

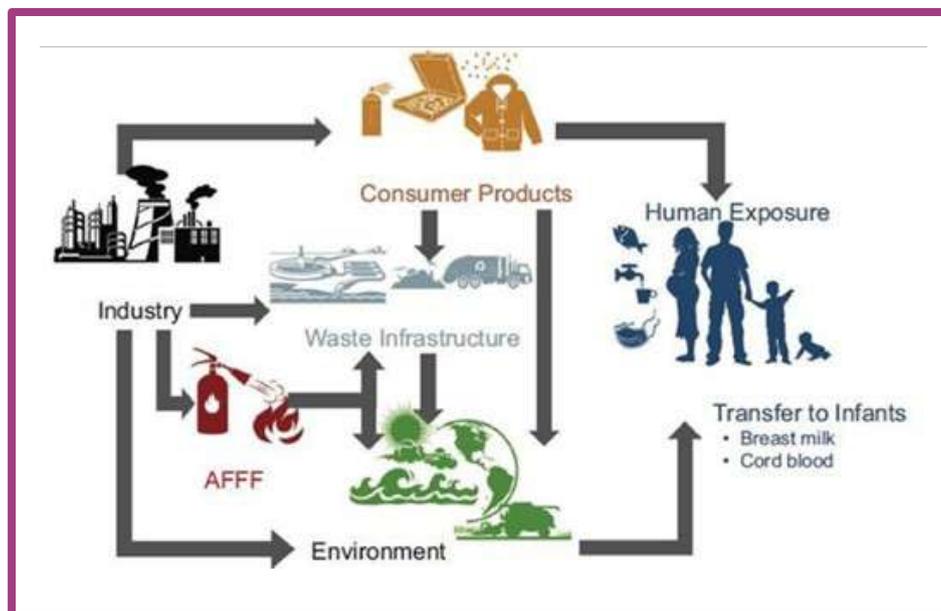
13 Van Leeuwen SPJ, Kärrman A, Van Bavel B, De Boer J and Lindstrom G, 2006. Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples. *Environmental Science and Technology*, 40, 7854–7860.

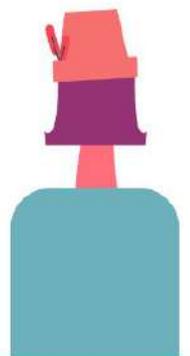
14 M.J. Zeilmaker et al 2018. Mixture exposure to PFAS: A Relative Potency Factor approach, National Institute for Public Health and the Environment, RIVM Report 2018-0070.

15 Sunderland EM. (2019). *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* (2019) 29:131–147

16 www.rivm.nl/en/pfas

Figure 12: Descripción general de las formas de exposición de la población humana y el medio ambiente a las PFAS (Sunderland et al. 2019)





Bioensayos

para la cuantificación de químicos

DR CALUX®

El bioensayo DR CALUX ® **DR CALUX® (Dioxin Responsive Chemical Activated Luciferase gene eXpression)** se usa para la cuantificación de dioxinas/furanos (PCDD/F) y PCBs similares a las dioxinas. En esta investigación con DR CALUX ® los resultados de los análisis de dioxinas (PCDD/F/dl-PCBs) en los huevos se expresan en **Equivalente de Bioensayo BEQ (pg BEQ/g de grasa)**. El término BEQ se usa en elementos de alimentación para distinguirlo del **TEQ** (Equivalencia Tóxica) derivado de análisis químicos (Cromatografía de gases-espectometría de masas GC-MS, pg TEQ/g de grasa). En biomatrices no-alimentos como musgos y agujas de pino los resultados del DR CALUX se expresarán en **TCDD eq./g producto**, abreviado como **pg TEQ/g producto**. El valor TCDD incluye a latetraclorodibenzo-p-dioxinas 2, 3, 7 y 8, la variedad más tóxica de las dioxinas.

Como todos los reglamentos de la UE, el **Reglamento UE 1881/2006¹⁷** es **obligatorio y directamente aplicable** en todos los estados miembros. Este reglamento fija los niveles máximos de ciertos contaminantes en productos de alimentación. Los productos de alimentación de la lista no deben ponerse en el mercado si un contaminante excede el nivel máximo fijado en el Anexo de los documentos de la UE.

Los límites fijados en la legislación se expresan en pg TEQ/g, basado en mediciones GC-MS. El análisis GC-MS concierne a siete dioxinas (PCDDs), diez furanos (PCDFs), doce bifenilos policlorados similares a las dioxinas (dl-PCBs) y seis indicadores de bifenilos policlorados (i-PCBs).

Los resultados de los análisis químicos de dioxinas (PCDD/Fdl-PCBs) con GC-MS se calcularán con un Factor de Equivalencia Tóxica (TEF) específico hacia un valor TEQ (ver en la página de Abreviaturas TEF para dioxinas y dl-PCBs). La suma de los TEQ se medirá con valores del límite superior, es decir, con el valor del límite de detección (LOD) de un congénere específico. Estos valores límite GC-MS para huevos de gallina son 2,5 pg TEQ/g de grasa para dioxinas (PCDD/F) y 5 pg TEQ/g de grasa para la suma de dioxinas (PCDD/F) y PCBs similares a las dioxinas. Cuando los huevos de gallina superan estos valores de límites GC-MS no se permite comercializarlos.(ver Figura 6 y 7).

La **Directiva 2013/711/EU¹⁸** establece los valores de corte del análisis DR CALUX determinado. Si el análisis supera el 70% de valor de PCDD/F, es decir, 1,7 pg BEQ/g y/o el 70% del límite de la suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB), es decir, 2,3 pg BEQ/g, se recomienda un análisis GC-MS de muestras de huevo para establecer los resultados con el análisis químico GC-MS, donde puede aplicarse el Reglamento UE 1881/2006.

La Directiva 2013/711/EU¹⁹ incluye los **niveles de acción GC-MS** para dioxinas (PCDD/F) y PCBs similares a las dioxinas (dl-PCBs) en huevos de gallina fijados en 1,75 pg TEQ/g de grasa, ver Figura 6. Estos niveles de acción son una herramienta para que las autoridades competentes y los operadores pongan de relieve los casos donde sea apropiado identificar una fuente de contaminación y tomar medidas para su reducción o eliminación.

17 eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006R1881-20210919&from=EN

18 eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R0709&from=EN

19 eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013H0711&from=EN

PAH CALUX®

Los HAPs de alto peso molecular tienen ligandos conocidos del receptor aril hidrocarbonado (AhR), un receptor nuclear que mediatiza efectos tóxicos relacionados con estos compuestos. El ensayo PAH CALUX usa un mamífero, un ensayo informador basado en células H4IIE para la identificación aleatoria del total de mezclas de HAP. Permite una identificación específica, rápida (4 horas de tiempo de exposición) y fiable de luciferasa inducida por AHR, inducción relativa al benzo[a]pireno, un compuesto con cinco anillos de benceno y un carcinógeno de clase 1B; se usa como indicador de exposición a los HAP (ver Anexo V, factores de potencia relativa HAP)^{20,21}.

PFAS CALUX®

Los análisis químicos sobre congéneres individuales de PFAS son muy limitados, dependiendo del laboratorio solo pueden analizarse entre 8 y 55 sustancias. En la práctica esto significa que solo puede determinarse entre el 0,1 y el 1% con análisis químicos, comparado con el Flúor Orgánico Total (TOF)²². El bioensayo PFAS CALUX® comprende células de médula humana (U2OS), incorporando el gen de luciferasa de luciérnaga acoplado a Elementos Sensibles a la Tiroides (TRES), como gen informador de la presencia de compuestos similares a los inhibidores de la tiroides. Se basa en la unión de la TTR de las PFAS en combinación con la detección del TRβ CALUX. La presencia de cada vez más concentraciones de PFAS capaces de competir con T4 por los sitios de unión con TTR resultará en una cantidad decreciente de T4 hacia TTR. La disrupción de la unión T4-TTR es comparable con el compuesto de referencia ácido perfluorooctánico (PFOA), cuyo valor se fija en 1, igual que el TCDD en el cálculo de la TEQ.²³ Ver tabla 1, factores de potencia relativa de otras PFAS. Los resultados del análisis de PFAS CALUX se expresan en µg PFOA equivalente/g producto.

El ensayo FITC-T4

En el ensayo de unión FITC-T4, los extractos de muestras sospechosas de estar contaminadas con PFAS se testan por la potencia de unión con la hormona tiroidea tiroxina (T4) a la proteína de transporte de plasma Transtirretina (TTR). En este ensayo se usan la tiroxina fluorescente (FITC-T4), consistente en isotiocianato de fluoresceína (FITC) y L-tiroxina (T4) (Smith, 1977, Hamers 2020)^{24,25}. La homeostasis de la hormona tiroidea puede interrumpirse por químicos medioambientales en diferentes puntos de interacción en la ruta tiroidea, incluida durante el transporte de la hormona por la sangre. Se sabe que algunos químicos se unen a la proteína de transporte TTR reemplazando así al ligando endógeno T4. Las PFAS son los químicos conocidos por su capacidad de unirse a la TTR reemplazando así a la T4. La medición se basa en la diferente fluorescencia entre FITC-T4 unida y no unida al sitio de unión TTR. El enlace FITC-T4 resulta en una mayor fluorescencia que sin enlace. Los resultados de los análisis de la FITC-T4 se expresan en µg PFOA equivalente/g producto.

20 Category 1B carcinogen according to Annex VI to the CLP Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament, and is classified as a Substance of Very High Concern by the POP Regulation EC No 850/2004.

21 Pieterse B, Felzel E, Winter R, van der Burg B, Brouwer A. PAH-CALUX, an optimized bioassay for AhR-mediated hazard identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as individual compounds and in complex mixtures. *Environ Sci Technol*. 2013 Oct 15;47(20):11651-9. doi: 10.1021/es403810w. Epub 2013 Sep 25. PMID: 23987121.

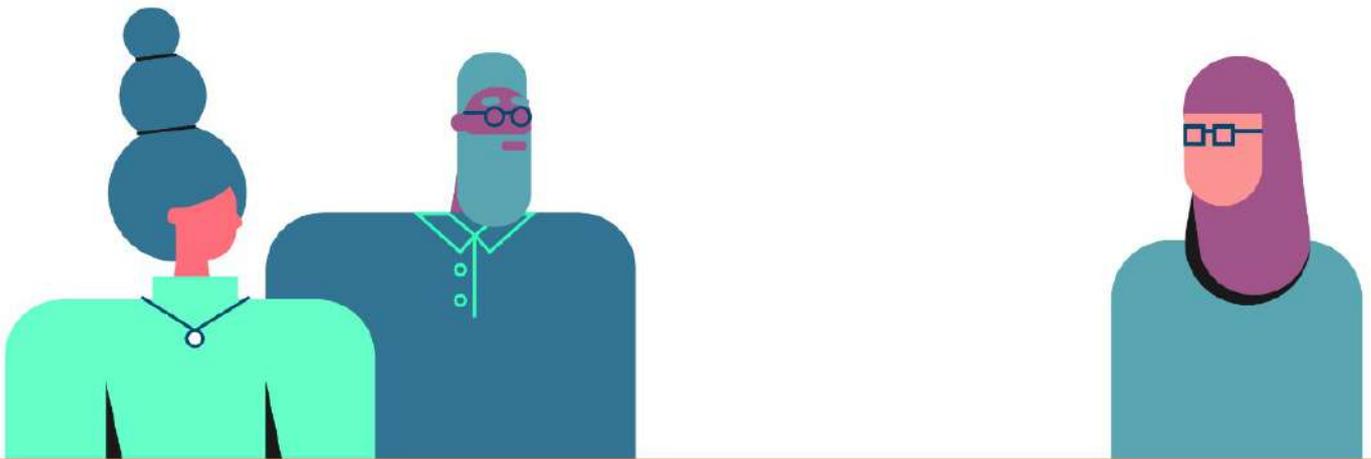
22 Straková, J., Schneider, J., Cingotti, N. et al., 2021. *Throwaway Packaging, Forever Chemicals: European wide survey of PFAS in disposable food packaging and tableware*. 54 p.

23 P.A. Behnisch et al. Developing potency factors for thyroid hormone disruption by PFASs using TTR-TRβ CALUX® bioassay and assessment of PFASs mixtures in technical products, *Environment International* 157 (2021) 106791

24 Smith, D.S., (1977). *FEBS Lett.* 77, 25-27.

25 Hamers T. (2020). *Transthyretin-Binding Activity of Complex Mixtures Representing the Composition of Thyroid-Hormone Disrupting Contaminants in House Dust and Human Serum*, *Environmental Health Perspectives* 017015-1 128(1)

Los análisis DR CALUX®, PFAS CALUX®, FITC-T4 y GC-MS los realizó BioDetection Systems, Amsterdam, Países Bajos. BDS está acreditada por el Consejo Holandés de Acreditación RvA con el número L401 bajo la norma ISO/IEC 17025:2017.



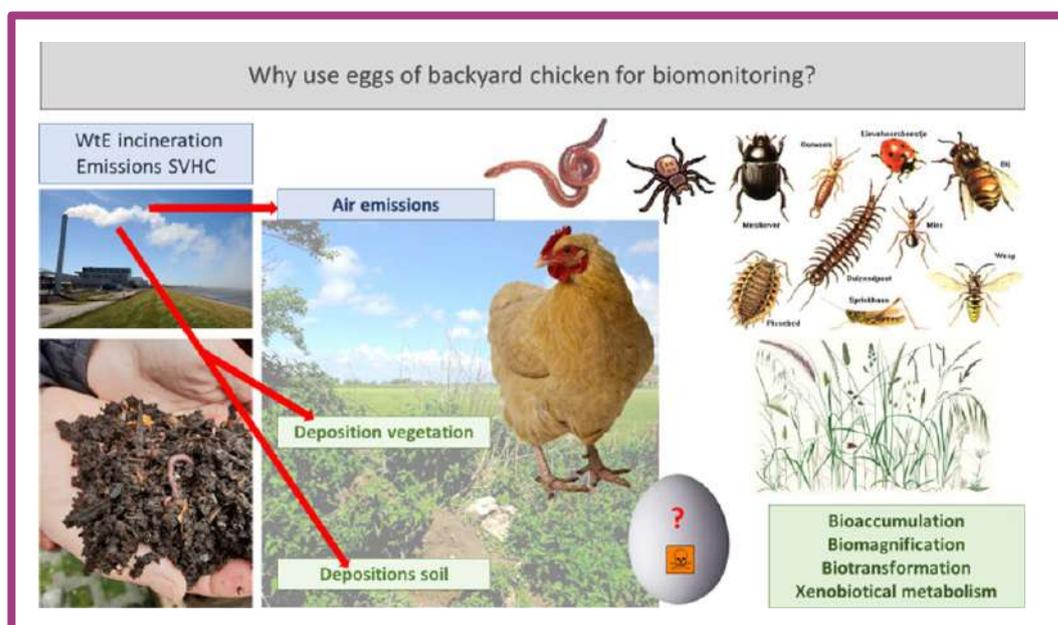
HUEVOS

de gallinas de gallinero

Los huevos de gallina de gallinero se usan para biomonitorrear los niveles de contaminación por COPs en varios estudios. Los huevos son indicadores sensibles de contaminación por COPs en suelo y polvo y son una vía de exposición significativa de la contaminación del suelo a los humanos. Los huevos de zonas contaminadas pueden fácilmente alcanzar niveles de exposición que superan el umbral de protección de la salud humana. Por tanto, las gallinas y sus huevos pueden ser unas “muestras activas” ideales: un organismo para la evaluación de los niveles de contaminación de las áreas con COPs, particularmente dioxinas (PCDD/Fs) y PCBs similares a las dioxinas (dl-PCBs)²⁶²⁷.

Cuando las gallinas tienen libertad de picotear al aire libre en suelo natural sin techado están en óptimo contacto con el medio ambiente. Los huevos pueden reflejar la situación química de la biota del suelo en relación con la deposición atmosférica de partículas químicas aleatorias de emisiones industriales, como trituración de vehículos, metalurgia, centrales térmicas de carbón, fundiciones, la industria del PVC, hornos de cementeras, industria papelera e incineración de residuos. Las gallinas comen lo que hay sobre y dentro del suelo: insectos, invertebrados, vegetación e incluso hierba (Figura 13). En consecuencia en la grasienta yema del huevo pueden encontrarse contaminantes orgánicos persistentes (COPs) como las dioxinas (PCDD/F/dl-PCBs), que actúan como biomarcadores del medio ambiente. La gallina excreta compuestos tóxicos como las dioxinas en la parte grasa de la yema al producir los huevos (las dioxinas se acumulan en la grasa). Cuanto más vieja es la gallina, más compuestos tóxicos pueden acumularse en el cuerpo, un proceso denominado bioacumulación. La biotransformación se refiere a la capacidad de un organismo de descomponer ciertas sustancias. El metabolismo xenobiótico se refiere al metabolismo de descomposición de sustancias extrañas que no pertenecen a las sustancias de un organismo de un ecosistema.

Figura 13: Descripción general de los huevos de gallina en el medio natural. ¿Por qué usar huevos de gallina en el monitoreo?



26 Arkenbout A, Esbensen K H. (2017) Sampling, monitoring and source tracking of Dioxins in the environment of an incinerator in the Netherlands, Proceedings Eighth World Conference On Sampling and Blending / Perth

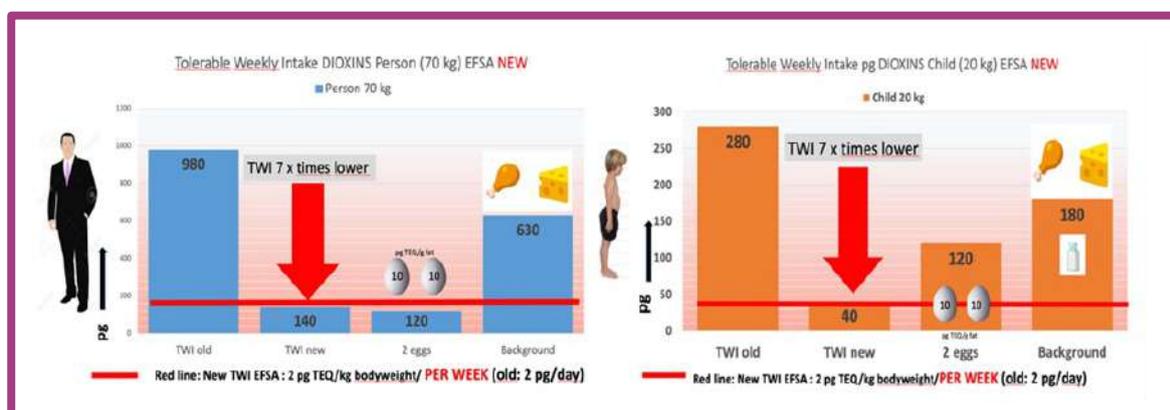
27 Petrlik J. (2015). Persistent Organic Pollutants (POPs) in Chicken Eggs from Hot Spots in China. Beijing-Gothenburg-Prague, Arnika - Toxics and Waste Programme.



Autoridad Europea de Seguridad
Alimentaria
(EFSA)

Las dibenzo-p-dioxinas policloradas, los dibenzofuranos (PCDD/Fs) y los bifenilos policlorados similares a las dioxinas (dl-PCBs) son contaminantes importantes. En 2018 la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) redujo la ingesta semanal tolerable (IST) de 14 a 2 pg TEQ (Equivalentes Tóxicos)/kg de peso corporal a la semana, basándose en amplias investigaciones científicas efectuadas sobre humanos y animales (EFSA, 2018)²⁸, ver Figura 14. La exposición actual a las dioxinas de la mayoría de los consumidores de la UE sobrepasa el TWI. Los niveles máximos de PCDD/Fs y dl-PCBs en alimentos deben reducirse según la advertencia de la EFSA, aunque la UE no se ha pronunciado al respecto por ahora. El valor límite actual de dioxinas en huevos está en 2,5 pg TEQ PCDD/g de grasa y 5,0 pg TEQ/grasacPCDD/F/dl-PCB. Una reducción a siete veces de dichos límites tendría enormes implicaciones, ver Figura 14. Los límites actuales de la UE (Figuras 6 y 7), anteriores a la advertencia de la EFSA en 2018, pueden verse más como resultado de debates políticos y económicos que como debates efectuados en nombre de la salud humana.

Figura 14: Ingesta semanal tolerable de dioxinas, revisión para adultos y niños (EFSA 2018), gráficos © ToxicoWatch.



La preocupación pública por la contaminación actual de COPs en cuerpos humanos ha aumentado desde que varias de estas sustancias de alta preocupación han sido identificadas como disruptores hormonales e inmunodepresores. Son muchos los riesgos y efectos de la presencia de estos químicos en nuestro medio ambiente y, por lo menos en lo que dioxinas se refiere, no aportan beneficio alguno. Contaminan el medio ambiente igual que las dioxinas, persisten durante décadas y causan problemas como el cáncer, defectos congénitos, discapacidades en el aprendizaje, deficiencias inmunológicas, trastornos conductuales, neurológicos y reproductivos en humanos y otras especies animales.

La EFSA estableció para PFOS y PFOA una ingesta semanal tolerable (IST) de 13 ng/kg de peso corporal a la semana (PFOS) y 6 ng/kg de peso corporal a la semana (PFOA) respectivamente²⁹. En ambos casos, la exposición de una parte considerable de la población a estos compuestos sobrepasa la IST propuesta. Según la EPA, una dosis diaria segura de GenX o HFPO-DA es 3 ng/kg de peso corporal.

28 EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), Knutsen HK et al. 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 2018;16(11):5333, 331 pp.

29 EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), Knutsen HK et al. 2018. Scientific Opinion on the risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. EFSA Journal 2018;16(12):5194, 284 pp.



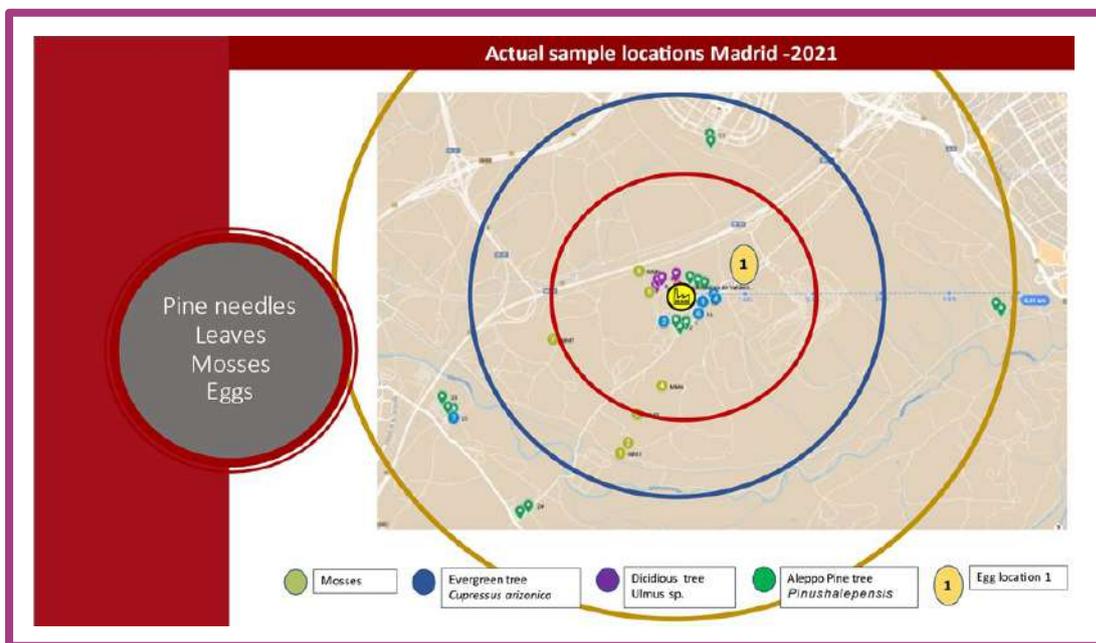
Muestreo

de huevos de gallinas de gallinero

El muestreo de esta investigación lo realizó Beatriz Martín, miembro de Ecologistas en Acción. Para prepararlo se aplicó un manual que explica el muestreo en nueve pasos. En el Anexo I se da una idea de estos nueve pasos en un breve manual. La Figura 15 muestra la disposición del plan inicial de muestreo para biomonitoreo en las inmediaciones de la incineradora de residuos de Valdemingómez, Madrid. Al principio el equipo de muestreo de Madrid emprendió una exploración para identificar las posibilidades de monitoreo en la región en torno a la incineradora de residuos sobre biomarcadores tales como huevos de gallinas de gallinero y vegetación (agujas de pino, hojas y musgos). La dificultad en esta apartada área es que el núcleo de población más cercano vive a lo largo de la Cañada Real Galiana. No está claro si el vecindario de este lugar tiene acceso a servicios básicos como un sistema oficial de alcantarillado, agua potable y suministro eléctrico en funcionamiento. Hay que dejar constancia de que es difícil entrar en esta zona para efectuar una investigación de biomonitoreo y contactar con el vecindario. En octubre de 2021 TW recibió huevos de gallinas de gallinero de un punto de esta zona. No hubo contacto directo con los propietarios de la cooperativa de huevos, la comunicación se hizo a través de intermediarios. No se pudo aportar fotos ni más información. Por lo tanto, esta investigación de biomonitoreo en Madrid se basa principalmente en musgos, aguja de pino carrasco (*Pinus halepensis*), hojas de árboles de hoja ancha (negrillo, *Ulmus minor*, y arizónica, *Cupressus arizonica*), concentrados en un círculo interior de <2 km.

En febrero de 2021 se hizo un inventario y se sacaron fotografías de los posibles sitios de muestreo de vegetación y musgos. A partir de entonces TW trazó un plan de muestreo basado en el plan inicial para recoger muestras de vegetación cercanas y en las inmediaciones de la incineradora. La recogida real de muestras de vegetación se hizo el 28 de julio de 2021. Los musgos se recogieron el 14 de octubre de 2021 debido a las altas temperaturas del verano. Los huevos de la Cañada Real se recibieron el 27 de octubre de 2021 y se analizaron con DR CALUX y GC-MS. Los resultados de laboratorio se recibieron a finales de año, en diciembre de 2021.

Figura 15: Ubicación real de las muestras de biomonitoreo, Madrid 2021



Se recogieron al menos 100 gramos de agujas de pino y hojas a una altura aproximada de 1,6 metros sobre el nivel del suelo en puntos en la dirección principal del viento. Las agujas de pino y follaje de hoja perenne (*Cupressus arizonica*) no solo se recogieron de ramas jóvenes (una estación) en los árboles. En la Tabla 2 se resumen los detalles de las agujas de pino recogidas.

Las agujas se empaquetaron en bolsas de polietileno de alta densidad (para impedir la contaminación externa). Los musgos, >100 gramos, se recogieron en tarros de cristal envueltos

en hojas de aluminio lavadas con disolvente y enviados al laboratorio, donde se secaron y analizaron las dioxinas (PCDD/F/di-PCB), HAP y PFAS.

Biomonitoreo de Huevos

Ubicación de huevos para el muestreo

Fue difícil encontrar la participación de los propietarios de la cooperativa de gallinas en la zona alrededor de la incineradora, cosa difícil como se vio al principio del biomonitoreo, cuando no hubo ninguna respuesta. En otoño el equipo de muestreo de Madrid logró encontrar un sitio con huevos y pudo enviar seis para esta investigación, al noreste de la incineradora y a una distancia de <1 km, ver Figura 16. Los huevos los habían puesto gallinas con edades comprendidas entre seis meses y un año. Lamentablemente no fue posible acceder al sitio para inspeccionar más a las gallinas, la zona donde comían y vivían.

Figura 16: Ubicación de las muestras de huevos, Cañada Real Galiana, Madrid 2021



Los huevos fueron analizados inicialmente con el método DR CALUX y mostraron niveles elevados de dioxinas (PCDD/F) y PCBs similares a las dioxinas (di-PCBs), por encima del nivel máximo de dioxinas en alimentos establecido en el reglamento de la UE. El análisis GC-MS sobrepasó también los límites de la UE, ratificando los resultados del DR CALUX (Figura 17).

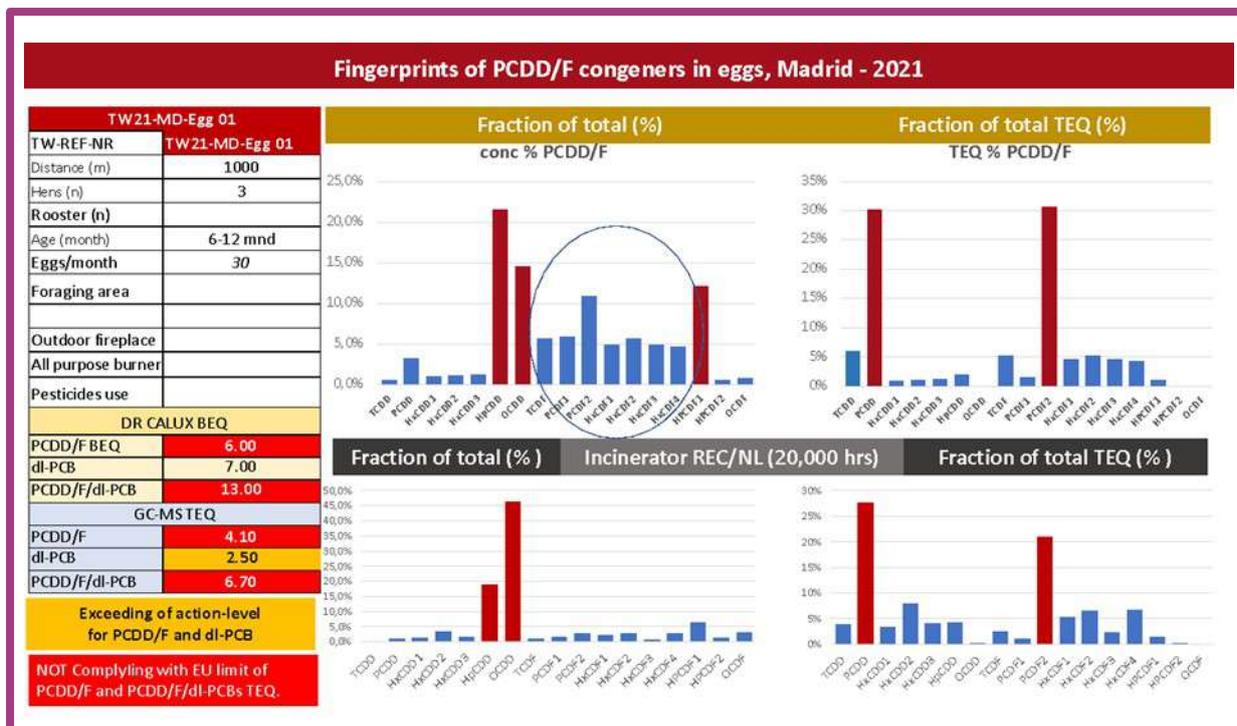
Figura 17: Resultados de PCDD/F/di-PCB en huevos, Madrid 2021



El perfil de los congéneres de dioxinas (PCDD/F) de los huevos suministrada por el análisis químico GC-MS se muestra en la Figura 18. En esta descripción general el perfil de los congéneres de la fracción de concentraciones y TEQ se comparan con el perfil de incineración de la incineradora WtE de residuos (REC) de Harlingen, Países Bajos. La razón es ofrecer alguna interpretación de las pautas, aunque la entrada de residuos y en consecuencia la salida de emisiones pueda variar. Las pautas de la incineradora de residuos REC son el resultado de más de 20.000 horas de (semi)continua medición de los datos reales de los gases de combustión, una investigación de TW. Se indica en color rojo oscuro el perfil típico de la incineradora, con la importante presencia de la octaclorodibenzo-p-dioxina (OCDD) y la 1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina (HpCDD), y los bajos valores de los congéneres clorados 1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina (PCDD) y 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano (PCDF₂) en los perfiles TEQ. Otros perfiles de la incineradora también muestran que la sustancia 1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina (HpCDD) es la principal fuente de dioxinas (PCDD/F). La Figura 18 representa arriba a la izquierda la fracción de concentración de dioxinas ((PCDD/F); 1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina (HpCDD), octaclorodibenzo-p-dioxina (OCDD) y 1,2,3,4,7,8,9-heptaclorodibenzofurano (HPCDF₂). Lo típico de estos resultados es el dominio de HpCDD sobre OCDD. Normalmente se observa una ratio de 2 a 1 de OCDD y HpCDD. En la Figura 18 arriba a la izquierda se muestran dentro de un círculo los furanos (PCDF). La ratio PCDF/PCDD de 2,3 puede ser indicativa de emisiones recién formadas de incineración de residuos³⁰.

Se marcan los congéneres TEQ dominantes 1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-dioxina (PCDD); 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano (PCDF₂); y 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD). Arriba a la izquierda se muestran también la fracción de concentración de dioxina (PCDD/F); 1,2,3,4,7,8-heptaclorodibenzo-p-dioxina (HpCDD), octaclorodibenzo-p-dioxina (OCDD) y 1,2,3,4,7,8,9-heptaclorodibenzofurano (HPCDF₂). Lo típico de estos resultados es el dominio de HpCDD sobre OCDD. Normalmente se observa una ratio de 2 a 1 de OCDD y HpCDD.

Figura 18: Huella de congéneres de dioxinas (PCDD/F) en huevos, Madrid 2021

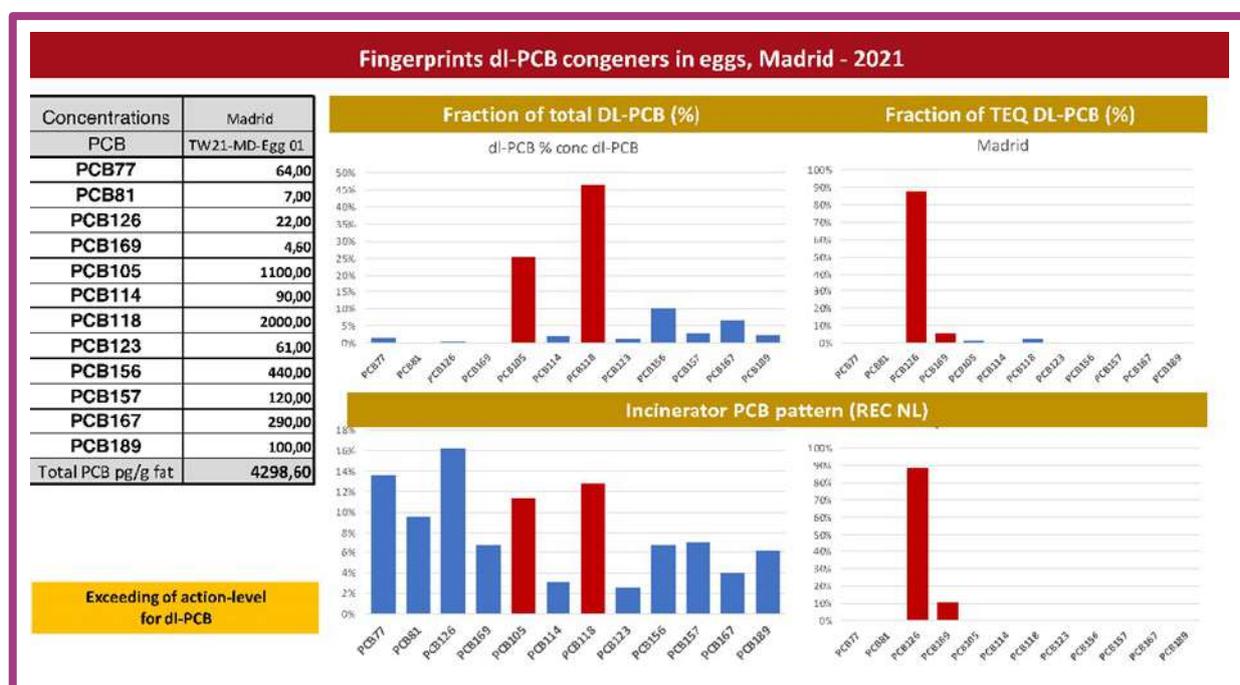


Contaminación por DI-PCB en huevos de gallinas de gallinero

Aunque dejaron de producirse en 1979 todavía hay enormes cantidades de PCBs en el medio ambiente. La mayoría de los PCBs que se encuentran hoy en el ambiente son herencia (de transformadores o condensadores aún en uso, materiales de construcción, residuos almacenados o suelos contaminados) o productos derivados involuntariamente en procesos de combustión (por ejemplo, la incineración de residuos).

En la Figura 19 se muestran el perfil de los congéneres de las PCBs similares a las dioxinas en fracciones de concentraciones en TEQ. Los PCBs más dominantes en concentraciones son el PCB 105 y el PCB 118. El PCB 116 domina la contribución en TEQ con 2,2 pg TEQ y 88% del total de dl-PCB-TEQ.

Figura 19: Huella de congéneres de dl-PCB en huevos, Madrid 2021



La UE exige una reducción de la cantidad de sustancias tóxicas similares a las dioxinas, esforzándose de forma seria para encontrar el origen de esta contaminación. La cuestión a la que hay que responder es: ¿cuál es la contribución de la incineradora WtE a la contaminación PCB? En mediciones continuas de emisiones de una incineradora WtE, el 10% del TEQ está relacionado con los PCBs similares a las dioxinas, principalmente el PCB 126.³¹ Hay que hacer notar que las mediciones semicontinuas de los gases de combustión dentro de la chimenea de una incineradora WtE son con mucho la mejor herramienta para medir emisiones de dioxinas durante la operación normal.³² Sin embargo, medir emisiones durante fases transitorias, como la puesta en marcha o el cierre, requiere una metodología de medición diferente debido a condiciones cambiantes como la temperatura y la velocidad del gas. Un estudio de Li (Universidad de Zhejiang, Hangzhou, China, 2018) demuestra

31 *Hidden Emissions of incinerators*, 2017. Toxicowatch Foundation, publication by Zero Waste Europe

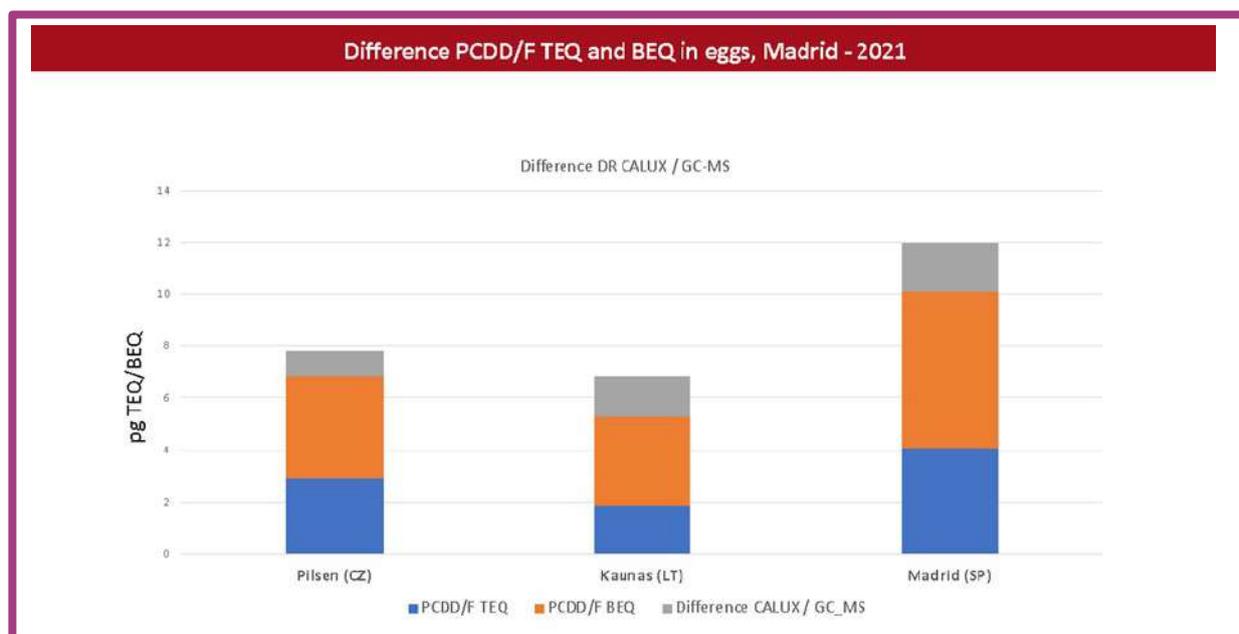
32 Arkenbout, A, Olie K, Esbensen, KH, 2018. Emission regimes of POPs of a Dutch incinerator: regulated, measured and hidden issues, Conference paper Dioxin2018

altas emisiones de dioxinas similares a PCBs durante las fases transitorias de puesta en marcha y cierre³³.

Dioxinas bromadas y halogenadas mixtas (PBDD/F y PXDD/F) en huevos de gallinas de gallinero

La razón de la frecuencia de altos de niveles de dioxinas (PCDD/F) en el análisis DR CALUX podría ser que el bioensayo también reacciona con las dioxinas polihalogenadas, tales como las dioxinas bromadas (PBDD/F) y las dioxinas mixtas halogenadas cloradas/bromadas/fluoradas (PXDD/F). En un estudio de ToxicoWatch con mediciones continuas en la chimenea de una incineradora WtE se encontró una amplia gama de COPs³⁴. La regulación de la UE solo abarca las dioxinas cloradas (GC-MS: PCDD/F en TEQ y DR CALUX: PCDD/F en BEQ), ver Figura 20, 6 y 7. Mientras tanto muchas publicaciones científicas demuestran que no puede olvidarse la proporción de otras dioxinas halogenadas que eso debería integrarse en la regulación europea. Esto es especialmente cierto cuando se queman residuos (municipales) con contenido bromado y fluorado (sustancias retardantes de la llama). El problema es el análisis de todos estos compuestos halogenados. Hay unas 4.600 dioxinas bromadas y cloradas sin ninguna directriz internacional, además de los compuestos fluorados (PFAS). Por ahora no hay más que un método de detección (el bioensayo DR CALUX) capaz de medir el efecto tóxico total. Las dioxinas bromadas son el 15% de las dioxinas totales en el cuerpo humano (Jogsten et al.2010)³⁵.

Figura 20: Diferencia entre GC-MS (TEQ) y DR CALUX (BEQ) indicando evidencias de dioxinas brominadas



Está ampliamente reconocido que los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) producidos involuntariamente en emisiones de procesos térmicos, especialmente la incineración de residuos electrónicos conteniendo PBDEs, es el principal origen de PBDD/Fs en el medio ambiente. Los PBDE pueden encontrarse principalmente en dispositivos electrónicos negros como las cajas de TV. La incineración de residuos y otros

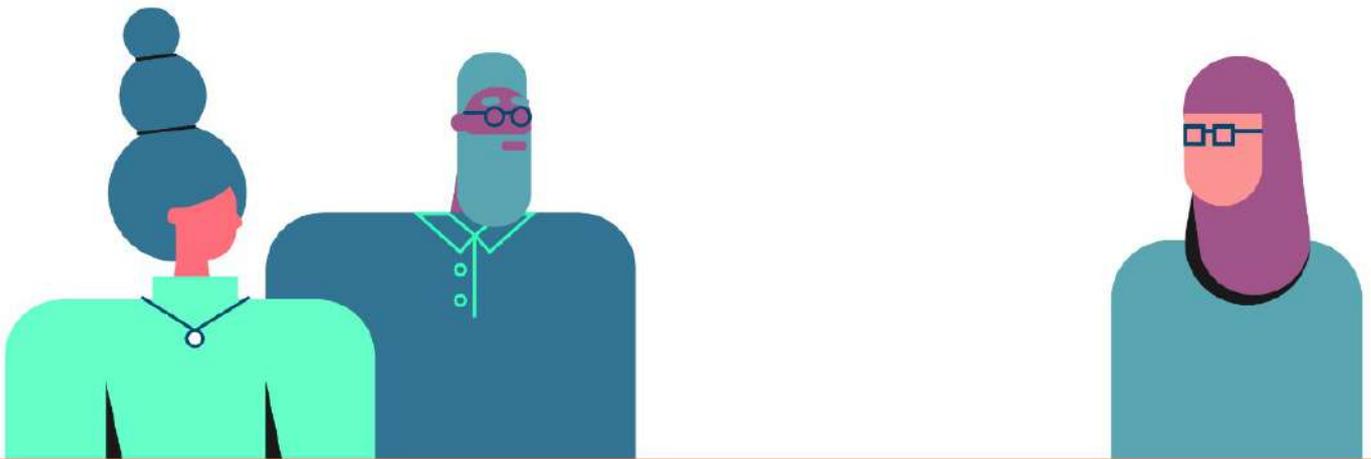
33 Li M, Wang C, Cen K, Ni M, Li X. 2018 Emission characteristics and vapour/particulate phase distributions of PCDD/F in a hazardous waste incinerator under transient conditions. *R. Soc. open sci.* 5: 171079.

34 Arkenbout, A., Bouman KJAM, 2018. Emissions of dl-PCB, PBB, PBDD/F, PBDE, PFOS, PFOA and PAH from a waste incinerator, *Dioxin2018*, see reference list

35 I.E. Jogsten et al. / *Food and Chemical Toxicology* 47 (2009) 1577–1583

procesos metalúrgicos, incluidas la fundición secundaria de metales y la fabricación de acero en horno de arco eléctrico, son importantes fuentes antropogénicas de dioxinas. Aunque hay menos datos sobre la formación de PBDD/Fs durante la incineración de residuos y procesos metalúrgicos que sobre PCDD/Fs, estudios piloto han demostrado que los PBDD/Fs se forman durante procesos térmicos³⁶.

36 L. Yang et al. 2021. *Environment International* 152 (2021) 106450



Biomonitoreo

de vegetación

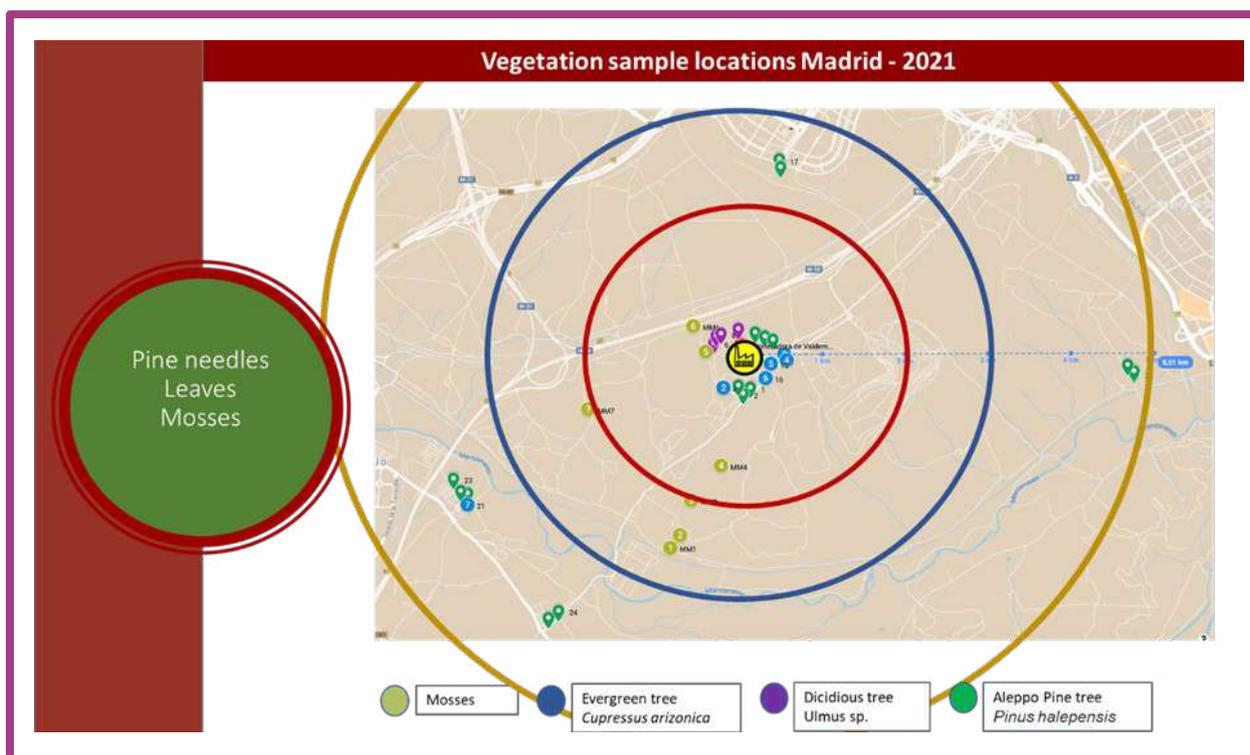
En la Tabla 2 y la Figura 21 se da una información general de las muestras de vegetación, es decir, la ubicación de los pinos 1 y 2 dentro del círculo <2 km, los pinos 3 y 4 a 2-4 km (Pin 03 y Pin 04) y las ubicaciones de referencia de los pinos 5 y 6 (Pin 05 y Pin06) en el círculo exterior a 3-5 km de distancia.

La Tabla 2 de vegetación muestra los números de referencia TW (TW-REF-NR) para cada muestra de vegetación (agrupadas), la distancia en metros, la dirección del viento y la muestra gramos/vegetación que se recogió el 16 de julio de 2021.

Tabla 2: Descripción general de la ubicación de las muestras de agujas de pinos y hojas de árboles, Madrid 2021

Sampling Pine needles, foliage and leaves, Madrid - 2021								
	Sample date	species	Weight (gr)		Wind direction	Distance (m)	TW-REF-NR	
1	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	125		S	570	TW-MD21-Veg-01/02	Pin01
2	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	111		S			
3	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	102		S			
4	18-7-2021	<i>Cupresses arizonica</i>	115	1	S-W	528	TW-MD21-Veg-04/05	Cup02
5	18-7-2021	<i>Cupresses arizonica</i>	148	2	S-W			
6	18-7-2021	<i>Ulmus minor</i>	138		W	300	TW-MD21-Veg-06/07/08	Ulmus01
7	18-7-2021	<i>Ulmus minor</i>	144		W			
8	18-7-2021	<i>Ulmus minor</i>	179		W			
9	18-7-2021	<i>Ulmus minor</i>	149		N	175	TW-MD21-Veg-09	Ulmus02
10	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	137		N-E	280	TW-MD21-Veg-10/11/12	Pin02
11	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	167		N-E			
12	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	149		N-E			
13	18-7-2021	<i>Cupresses arizonica</i>	169	3	E	400	TW-MD21-Veg-13/14/15	Cup01
14	18-7-2021	<i>Cupresses arizonica</i>	80	4	E			
15	18-7-2021	<i>Cupresses arizonica</i>		5	E			
16	18-7-2021	<i>Cupresses arizonica</i>	89	6	S_E			
17	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	172		N	2190	TW-MD21-Veg-17/18/19	Pin03
18	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	172		N			
19	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	174		N			
20	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	211		S-W	3700	TW-MD21-Veg-20/22/23	Pin04
22	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	122		S-W			
23	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	155		S-W			
21	18-7-2021	<i>Cupressus arizonica</i>	211	7	S-W	3820	TW-MD21-Veg-21	Cup03
24	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	193		S-W	4000	TW-MD21-Veg-24/25	Pin05
25	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	190		S-W			
26	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	196		E	4710	TW-MD21-Veg-26/27/28	Pin06
27	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	193		E			
28	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	206		E			

Figura 21: Descripción general de la ubicación de las muestras de agujas de pinos y hojas de árboles, Madrid 2021



Agujas de pino

Los pinos son una de las especies de hoja perenne más extendidas y se caracterizan por un alto contenido en grasa. Las agujas de pino llevan usándose muchas décadas para monitorizar contaminantes orgánicos persistentes (COPs) como la contaminación por dioxinas a escala regional y mundial. La absorción de contaminantes por la vegetación tiene lugar principalmente a través de la fase de fraccionamiento o deposición de partículas de polvo que se adhieren a la superficie de las agujas de pino y las hojas para difundirse dentro de la cutícula cerosa de las hojas. Se ha identificado que las incineradoras de residuos contribuyen significativamente a las concentraciones medioambientales de dioxinas (PCDD/Fs)³⁷. Las agujas de pino tienen una ventaja sobre el uso de discos de Espuma de Poliuretano (PUF), que son vulnerables al vandalismo. Los organismos vivos, como los árboles, son mejores para observar y analizar la contaminación de sustancias de muy alta preocupación.

Los pinos son capaces de sobrevivir largos períodos de sequía extrema por la especial morfología de las agujas de pino, especialmente las ceras epicuticulares y la distribución de ceras tubulares que son específicas de la especie³⁸ -es decir, la capa epicuticular de cera, que ayuda a proteger las hojas de la forma más tóxica de la radiación ultravioleta UV-B, así como a impedir la pérdida de agua del sistema y los riesgos de patógenos y ataques de insectos. La absorción de las dioxinas (PCDD/F/di-PCB) en esta cera grasienta se debe a sus propiedades lipofílicas. De hecho, se ha encontrado que los xenobióticos lipofílicos tienen una mayor afinidad con uno de los principales componentes de la membrana de la cutícula, las ceras cuticulares, en comparación con otros componentes de dicha membrana³⁹. Se piensa que las ceras de la cutícula absorben los contaminantes orgánicos

37 Ch en P. et al. (2017). *Chemosphere* 181 (2017) 360-367

38 Lamppu J., Huttunen S. (2002). *Environmental Pollution* 122 (2003) 119-126

39 Moeckel C., 2008. *Environ Sci Technol* 42:100-105

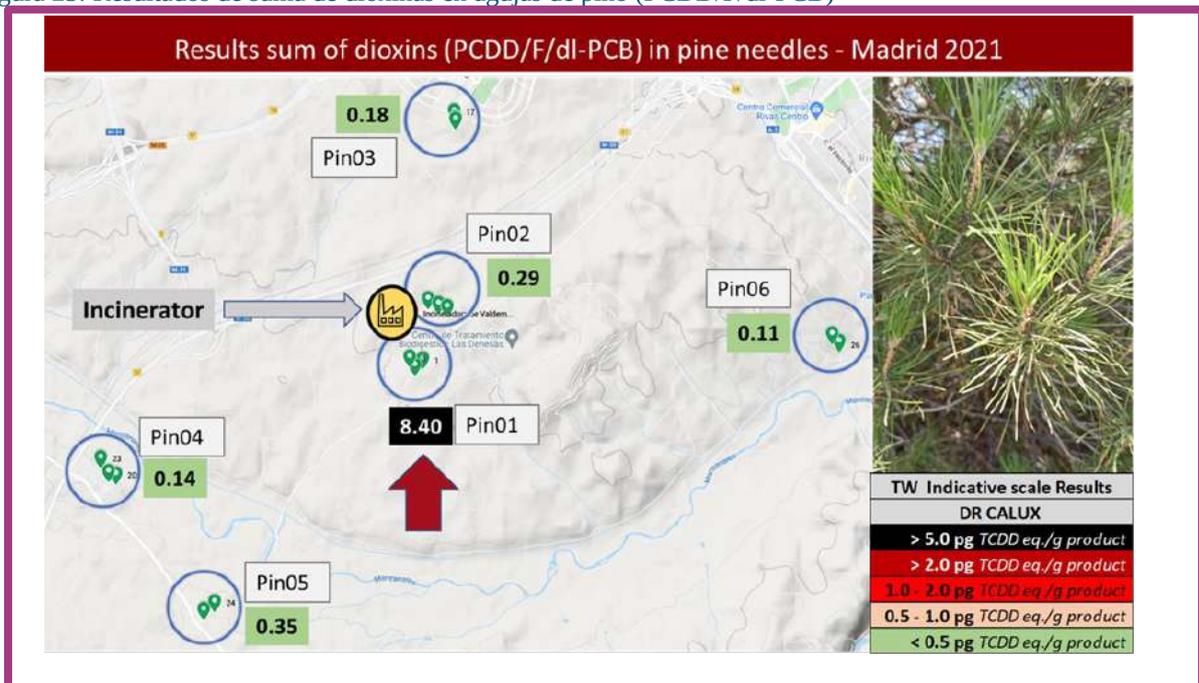
persistentes a y se difunden por los compartimentos internos de la hoja (aguja de pino)⁴⁰. Por lo tanto, pueden usarse hojas de las plantas/aguja de pino como muestra natural de contaminantes orgánicos permanentes (COPs) en el medio ambiente.

Las agujas de pino duran más de 2-5 años en los pinos, según la especie de pino. La absorción de dioxinas a través de las agujas de pino puede producirse continuamente año tras año. La figura 22 muestra el plan de muestreo de las ubicaciones de agujas de pino carrasco o halepensis, *Pinus halepensis*.

Figura 22: Ubicación de las muestras de pino carrasco - *Pinus Halepensis*, Madrid 2021



Figura 23: Resultados de suma de dioxinas en agujas de pino (PCDD/F/dl-PCB)



40 Barber, J.L. (2004). *Environ Pollut* 128: 99–138



Resultados vegetación

Madrid 2021

Los resultados del CALUX se dan en la suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB), dioxinas (PCDD/F) dl-PCB y HAP. Cabe destacar los altos valores de dioxinas en el Pino 1, a una distancia de 570 metros de la incineradora con dirección viento sur. Los valores resultantes de los pinos 5 y 6, a 4-5 km de distancia de la incineradora son bajos, con dirección viento suroeste. Ver referencia de ubicación en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados DR CALUX, PAH CALUX, PFAS (FITC-T4) en vegetación, Madrid 2021

Sampling Pine needles, foliage and leaves, Madrid - 2021							Results Pine needles and leaves, Madrid - 2021					
Sample date	species	Weight (gr)	Wind direction	Distance (m)	TW-REF-NR		PCDD/F/dl-PCB	PCDD/F	dl-PCB	PAH	PFAS (FITC-T4)	
							DR CALUX	pg TCDD eq./g product	ng BaP eq./g pr.	µg PFOA eq/g pr.		
1	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	125	S	570	TW-MD21-Veg-01/02	Pin01	8.40	7.10	1.30	220.00	26
2	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	111	S								
3	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	102	S								
4	18-7-2021	<i>Cupressus arizonica</i>	115	1 S-W	528	TW-MD21-Veg-04/05	Cup02	1.14	0.87	0.27		
5	18-7-2021	<i>Cupressus arizonica</i>	148	2 S-W								
6	18-7-2021	<i>Ulmus minor</i>	138	W								
7	18-7-2021	<i>Ulmus minor</i>	144	W	300	TW-MD21-Veg-06/07/08	Ulmus01	0.12	0.07	0.05		
8	18-7-2021	<i>Ulmus minor</i>	179	W								
9	18-7-2021	<i>Ulmus minor</i>	149	N	175	TW-MD21-Veg-09	Ulmus02	0.12	0.07	0.05		
10	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	137	N-E	280	TW-MD21-Veg-10/11/12	Pin02	0.29	0.18	0.11		
11	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	167	N-E								
12	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	149	N-E								
13	18-7-2021	<i>Cupressus arizonica</i>	169	3 E	400	TW-MD21-Veg-13/14/15	Cup01	1.70	1.60	0.10	380.00	17
14	18-7-2021	<i>Cupressus arizonica</i>	80	4 E								
15	18-7-2021	<i>Cupressus arizonica</i>		5 E								
16	18-7-2021	<i>Cupressus arizonica</i>	89	6 S.E								
17	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	172	N	2190	TW-MD21-Veg-17/18/19	Pin03	0.18	0.07	0.11		
18	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	172	N								
19	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	174	N								
20	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	211	S-W	3700	TW-MD21-Veg-20/22/23	Pin04	0.14	0.08	0.06	8.10	22
22	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	122	S-W								
23	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	155	S-W								
21	18-7-2021	<i>Cupressus arizonica</i>	211	7 S-W	3820	TW-MD21-Veg-21	Cup03	0.80	0.73	0.07	31	17
24	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	193	S-W	4000	TW-MD21-Veg-24/25	Pin05	0.35	0.09	0.26		
25	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	190	S-W								
26	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	196	E	4710	TW-MD21-Veg-26/27/28	Pin06	0.11	0.05	0.06		
27	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	193	E								
28	18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	206	E								

Resultados DR CALUX en agujas de pino carrasco – *Pinus halepensis*

Los resultados del análisis DR CALUX en la suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) se dan en la Tabla 4.

Tabla 4: Resultados de los análisis de dioxinas en agujas de pino, Madrid 2021

Spain, Madrid -2021										
Vegetation Madrid			Results Dioxins, PAH, PFAS in Pine needles							
Sample date	Species	Pooled Veg Nr	TW-REF-NR	Distance (m)	PCDD/F/dl-PCB	PCDD/F	PCB	PAH	PFAS (FITC-T4)	
					DR CALUX	pg TCDD eq./g product	ng BaP/g pr.	µg PFOA eq/g pr.		
18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	Pin01	TW-MD21-Veg-01/02	570	8.40	7.10	1.30	220.00	26.00	
18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	Pin02	TW-MD21-Veg-10/11/12	280	0.29	0.18	0.11			
18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	Pin03	TW-MD21-Veg-17/18/19	2190	0.18	0.07	0.11			
18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	Pin04	TW-MD21-Veg-20/22/23	3700	0.14	0.08	0.06	8.10	22.00	
18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	Pin05	TW-MD21-Veg-24/25	4000	0.35	0.09	0.26			
18-7-2021	<i>Pinus halepensis</i>	Pin06	TW-MD21-Veg-26/27/28	4710	0.11	0.05	0.06			

Los resultados de biomatrices específicas y los resultados DR CALUX se explican en próximos capítulos.

Los valores altos de dioxinas se miden en el punto de muestreo Pin01, 500 metros al suroeste de la incineradora. El punto de muestreo es una muestra agrupada de dos pinos carrascos (ver Anexos II-III para detalles de EW-MD-Veg 01/02). El valor medido es 75 veces más alto que el del Pin06, que es una muestra agrupada de tres pinos carrascos (TW-MD21-Veg26/27/28), a 4.710 metros de la incineradora. Las demás muestras de aguja de pino dieron mediciones muy bajas (ver Figura 23) comparadas con la escala indicativa de TW en otras investigaciones de TW. En las figuras 19 y 20 se ofrece una descripción general de las dioxinas y PCBs similares a las dioxinas (dl-PCBs) en árboles de hoja perenne en Europa. El valor medido en el punto de muestreo Pin01 en el centro de la Figura 23 va marcado en negro, en comparación con la escala indicativa de TW y representa el valor más alto medido en agujas de pino en una investigación de monitoreo de TW, ver Figura 24.

Figura 23: Resultados de suma de dioxinas en agujas de pino (PCDD/F/dl-PCB)

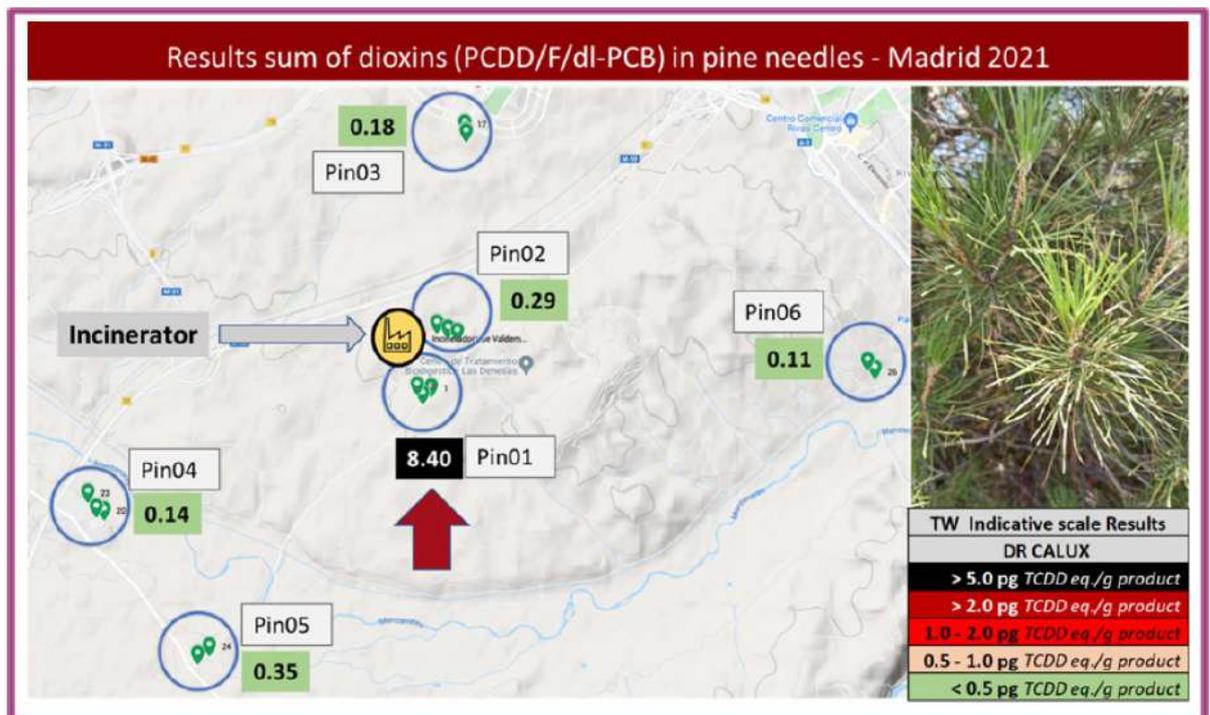


Figura 24: Escala indicativa TW para suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCBS) en árboles de hoja perenne

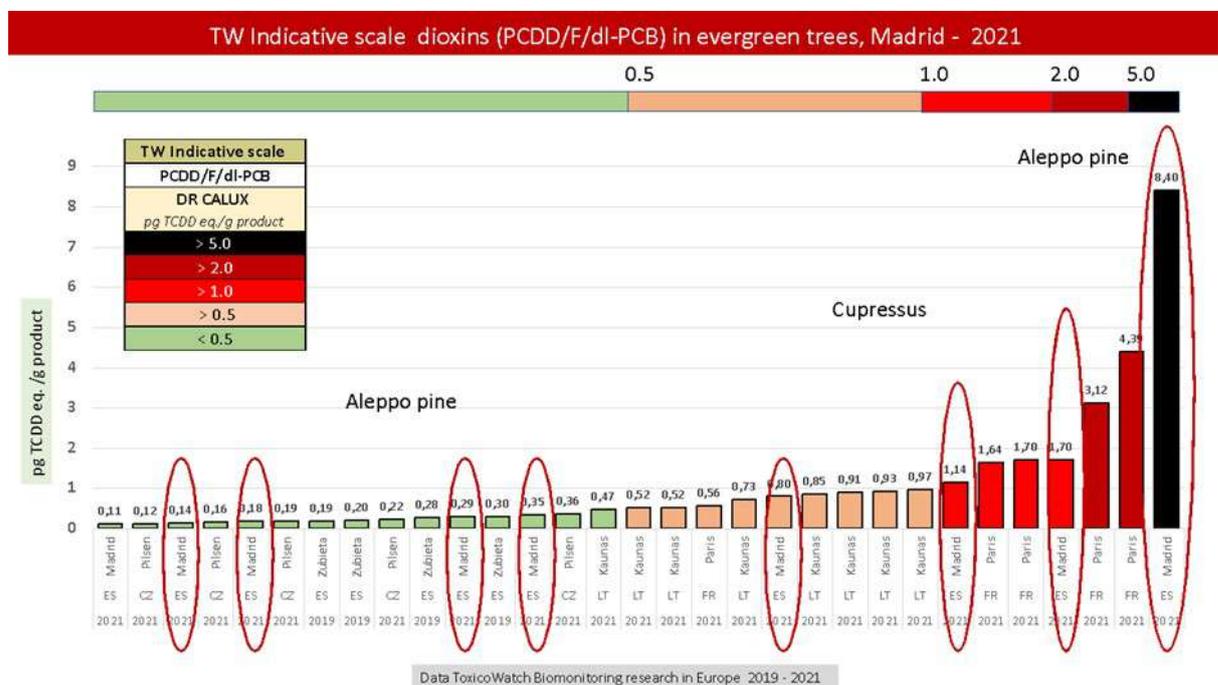
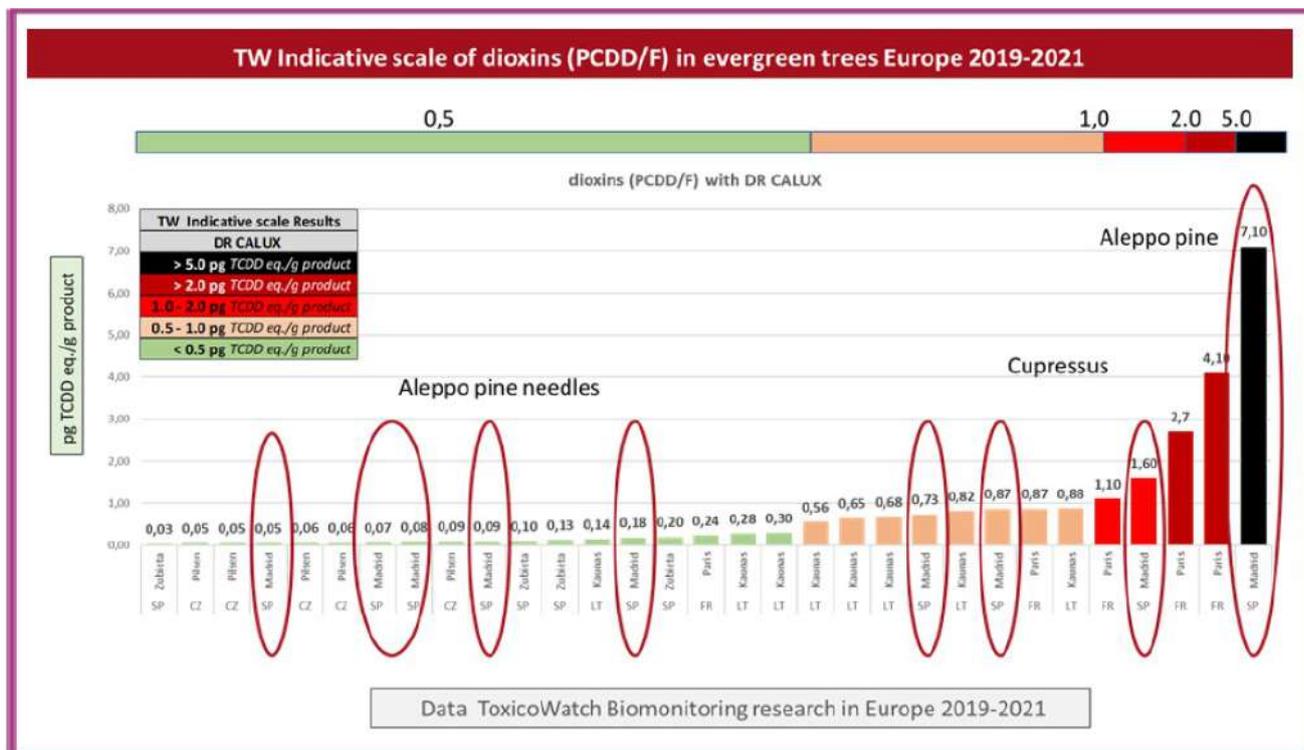
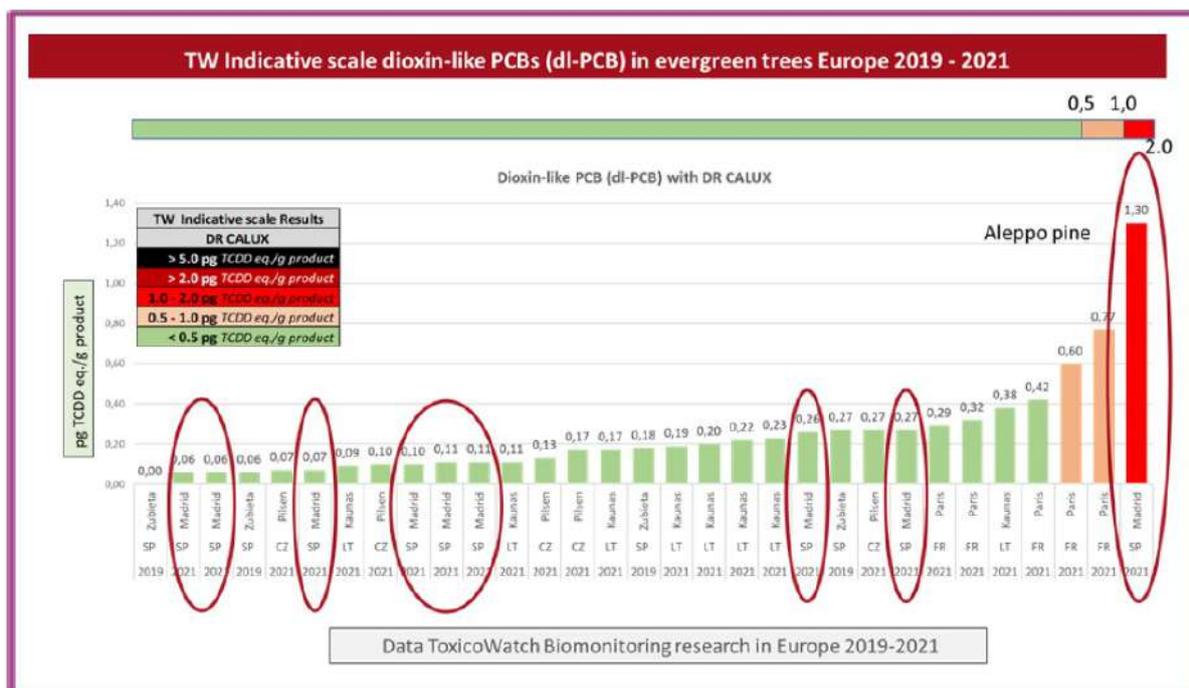


Figura 25: Escala indicativa TW para suma de dioxinas (PCDD/F) en árboles de hoja perenne



Los PCBs similares a las dioxinas (dl-PCBs) de las agujas de pino carrasco representan el valor más alto de análisis de dl-PCBs, 1,30 pg TCD eq./g producto en los ensayos de biomonitorización realizados por Toxicowatch entre 2019 y 2021, ver Figura 26.

Figura 26: Escala indicativa de TW para los dl-PCBs en árboles de hoja perenne en Europa 2019-2021



La Figura 27 muestra una muralla blanca de grandes bolsas llenas, al aire libre y perfectamente visibles al pasar por los caminos públicos de los alrededores de la incineradora de residuos. Estas grandes bolsas podrían ser un modo de almacenar residuos de cenizas volantes y escorias de la incineradora de residuos. El origen de los altos valores de los resultados en Pin01 no se conoce. Hace falta investigar más para averiguar si estos valores altos están relacionados con emisiones de la incineradora o con escapes de esas grandes bolsas. Mediciones continuas de los gases de combustión en la chimenea de la incineradora de residuos y muestreo de las cenizas volantes y escoria con DR CALUX podrían arrojar luz comparándolos con los alarmantes altos resultados de este análisis.

Figura 27: ¿Hay relación entre la muralla de bolsas blancas y las dioxinas de los pinos carrascos cercanos a la incineradora? Biomonitoring 2021



Dioxinas en el ciprés de Arizona – *Cupressus arizonica*

El ciprés de Arizona -*Cupressus arizonica*- es un árbol de hoja perenne de la familia de las Cupresáceas nativo de Norteamérica. El follaje verde de este árbol tiene un color gris plateado y las ramas forman una copa abierta. Las gimnospermas son plantas de “semillas desnudas”, árboles con conos como el *Cupressus arizonica*. Esta especie se planta por su poca necesidad de agua y requerir mínimos cuidados. Las arizónicas se vienen usando común y tradicionalmente para el paisajismo urbano en muchas zonas secas y de clima cálido y también se plantan para control de la erosión y quitavientos. La arizónica también es un buen indicador de la contaminación del aire y por lo tanto puede usarse como herramienta de alerta temprana de contaminación del aire, dañina para la salud humana⁴¹. El follaje perenne de este árbol dura años. Varios investigadores las consideran las biomuestras ideales para medir sustancias de muy alta preocupación en el medio ambiente. El uso de la vegetación como biomuestras de contaminación atmosférica por compuestos bioacumulativos y tóxicos persistentes (PBT) es un medio relativamente barato y sin

41 Bahadoran, M. et al. (2019). *Int. J. Phytoremediation* 2019, 21, 496–502.

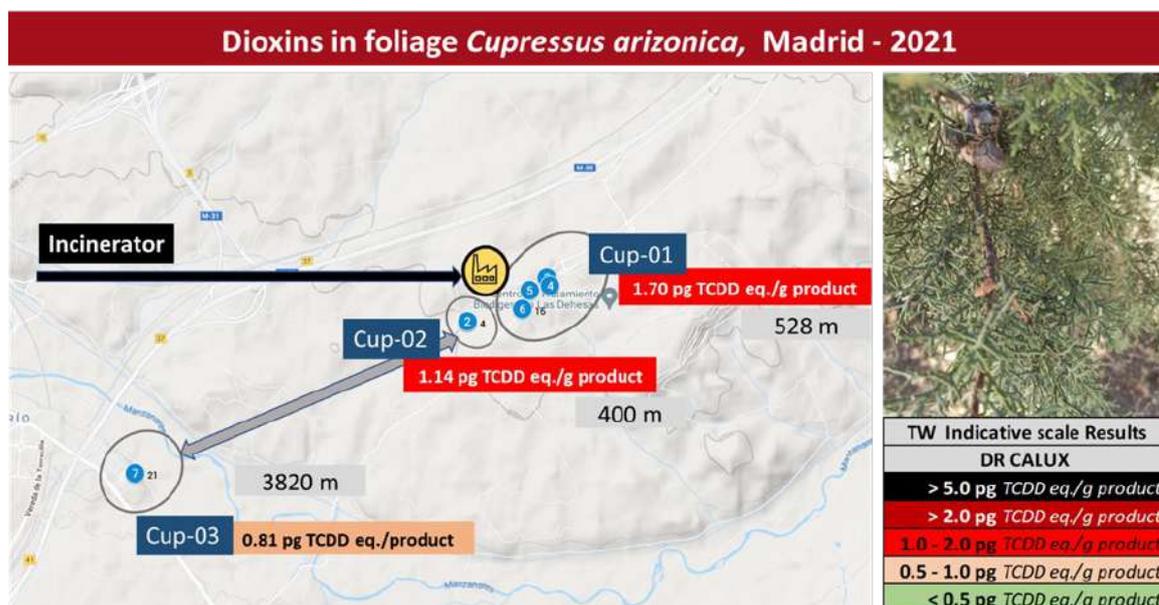
complicaciones de monitorización de los contaminantes atmosféricos que no requiere equipamiento demuestreo y es particularmente útil en el muestreo en zonas apartadas.

El *Cupressus arizonica* fue seleccionado como segundo biomarcador de vegetación en esta investigación. Demostró ser muy sensible a los contaminantes orgánicos persistentes (COPs). Se analizaron tres muestras, la primera una muestra agrupada de TW-MD21-Veg-13/14/15; la segunda Cup02 agrupada en TW-MD21-Veg-04 y 05; y la tercera con el código Cup03 es la única muestra simple TW-MD21-Veg-23. Los resultados de PCDD/F/di-PCB son 0,80 – 1,70 pg TCDD eq./g, ver Tabla 5. La distancia a la incineradora de residuos es de 400 a 3.820 metros, ver Figura 28. Aquí también puede observarse un efecto espacial. Las Figuras 24 y 25 muestran la alta posición de dioxinas en arizónicas en la escala indicativa de TW de dioxinas en árboles de hoja perenne.

Tabla 5: Resultados de dioxinas en *Cupressus arizonica*, Madrid 2021

Dioxin analysis <i>Cupressus arizonica</i> , Madrid 2021								
Sample date	Species	Sample nr.	TW-REF-NR	Distance (m)	PCDD/F/di-PCB	PCDD/F	PCB	Coordinates
					pg TCDD eq./g product			
July 9, 2021	<i>Cupressus arizonica</i>	Cup01	TW-MD21-Veg-13/14/15	400	1.70	1.60	0.10	40.335510,-3.594139
July 9, 2021	<i>Cupressus arizonica</i>	Cup02	TW-MD21-Veg-04/05	528	1.14	0.87	0.27	40.331818,-3.602853
July 9, 2021	<i>Cupressus arizonica</i>	Cup03	TW-MD21-Veg-23	3820	0.80	0.73	0.07	40.319081,-3.639203

Figura 28: Ubicación de *Cupressus arizonica* y resultados del análisis de dioxinas, Madrid 2021



Negrillo – *Ulmus minor*

El 18 de julio de 2021 se recogieron hojas de *Ulmus minor* a corta distancia de la incineradora, entre 175 y 300 metros. Entre los árboles de hoja caduca próximos a los lados norte y oeste de la incineradora hay negrillos. Se tomaron hojas a 1,50-2 metros de altura del suelo. Los negrillos son árboles de hoja caduca del género

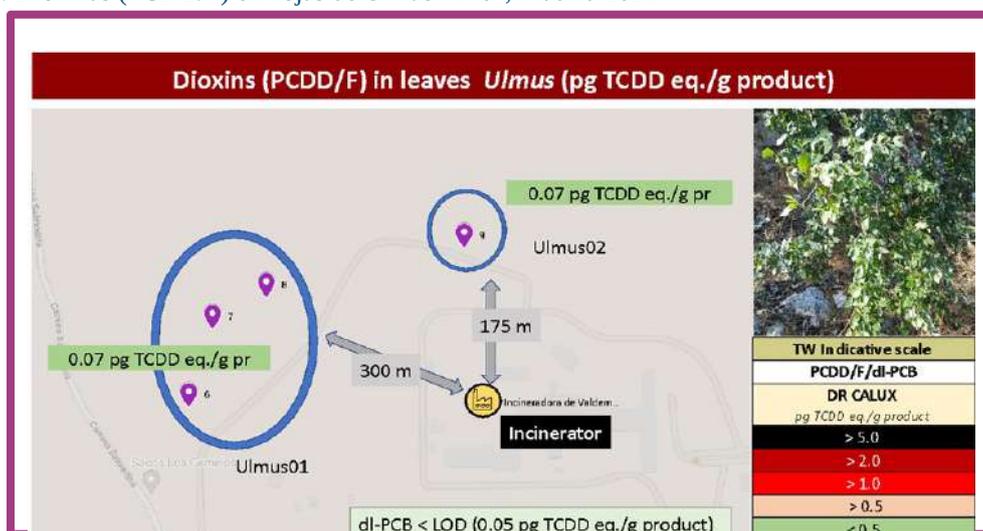
Ulmus y de la familia de las *Ulmaceae*. Solo hemos encontrado investigación de biomonitoreo en la corteza de la especie *Ulmus*, no en las hojas⁴².

Una cosa importante al analizar muestras de hojas del negrillo es que solo se tienen mediciones de unos pocos meses. Como la época de crecimiento de las hojas de negrillo empieza en abril, solo habían transcurrido catorce semanas hasta la fecha de la recogida el 18 de julio. Las hojas no tienen cutícula de grasa -la capa exterior de la hoja, un mecanismo de protección para, por ejemplo, la evaporación de agua. Teniendo esto en cuenta, hay que destacar que las dioxinas solo podían medirse en hojas de tres meses y medio. Los resultados de los análisis de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) con DR CALUX están justo por encima del límite de detección de <0,05pg TEQ/g (Tabla 6). Los PCBs similares a la dioxinas están por debajo del límite de detección. El hecho de que se encontraran niveles muy inferiores de dioxinas por encima del límite de acción en las hojas de negrillo podría ser porque había habido un depósito en esta ubicación (norte) o porque el negrillo de hoja caduca no es adecuado para investigaciones de biomonitorización a largo plazo sobre dioxinas (Figura 29).

Tabla 6: Resultados de análisis de *Ulmus minor*, Madrid 2021

Dioxin analysis <i>Ulmus minor</i> , Madrid 2021								
Sample date	Species	Sample nr.	TW-REF-NR	Distance (m)	PCDD/F/dl-PCB	PCDD/F	PCB	Coordinates
					pg TCDD eq./g product			
July 9, 2021	<i>Ulmus minor</i>	Ulmus01	TW-MD21-Veg-06/07/08	300	0.12	0.07	<0.05	40.335491,-3.604168
July 9, 2021	<i>Ulmus minor</i>	Ulmus02	TW-MD21-Veg-09	175	0.12	0.07	<0.05	40.337036,-3.600706

Figura 29: Dioxinas (PCDD/F) en hojas de *Ulmus minor*, Madrid 2021



42 Mariusz Chrabąszcz et al (2016). Tree Bark, a valuable source of Information on air quality. Pol. J. Environ. Stud. Vol. 26, No. 2 (2017), 453-466

HAP en vegetación

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente, una excelente herramienta para monitorear emisiones de termo-cofundadores. Más del 40% de los HAP los absorbe la vegetación por deposiciones secas y húmedas, convirtiéndose en un biomarcador significativo del medio ambiente. El interfaz foliar de la vegetación se debe a una gran área superficial considerada el principal acceso para la acumulación química orgánica.

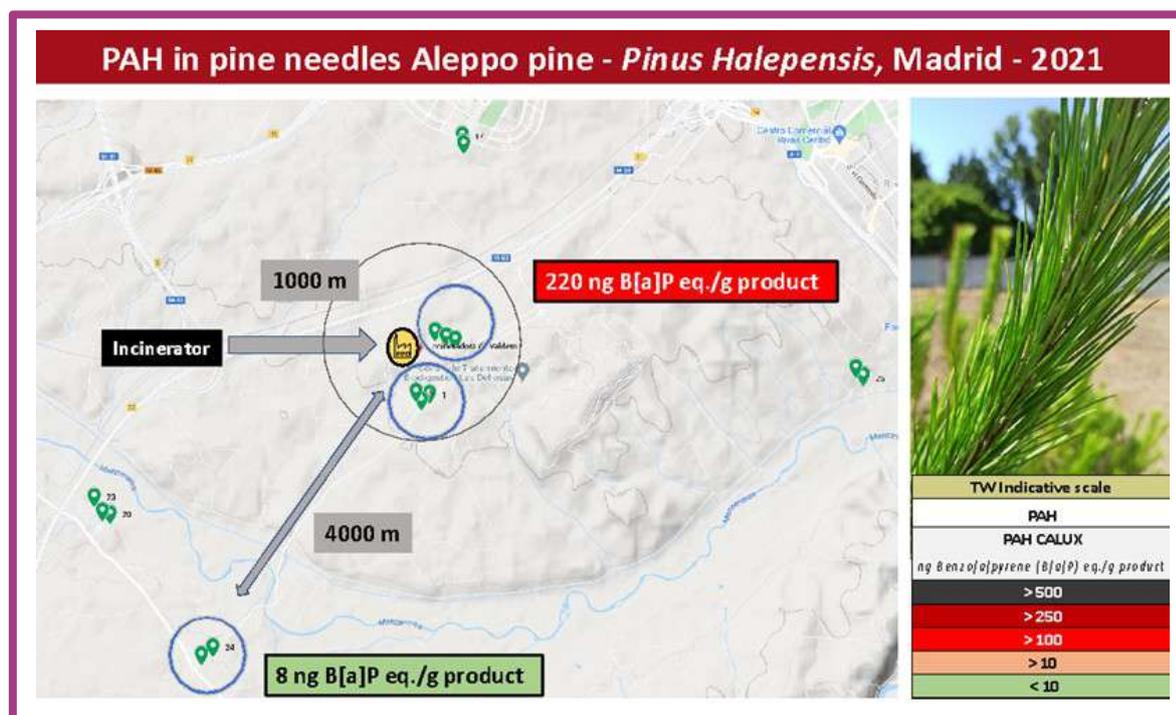
Se han encontrado otros químicos orgánicos distribuidos desigualmente en el follaje, la mayoría de ellos acumulados en la capa más externa de la hoja, la cutícula. La cutícula es el reservorio principal de acumulación de contaminantes lipofílicos y actúa como primera barrera para proteger a las plantas de impactos externos. Tanto las estructuras externas como los compuestos químicos internos son esenciales en este proceso.

Como los HAPs son compuestos hidrofóbicos, los que son transportados por el aire se depositan en superficies foliares de la vegetación principalmente por deposición seca (en forma de gas y partículas). La estereo microestructura y la hidrofobicidad podrían tener efectos sobre la absorción foliar de contaminantes orgánicos. En general en los HAPs los compuestos más volátiles de dos y tres anillos existen principalmente en la fase gaseosa de la atmósfera y tienden a depositarse en la superficie de las plantas por vía gaseosa seca y/o deposición húmeda. Los HAPs menos volátiles de cinco y seis anillos suelen depositarse más en la superficie de las plantas como partículas en deposición seca y húmeda. En compuestos de presión de vapor intermedia (por ejemplo, los HAPs de cuatro anillos), se da una distribución gas/partículas en función de la temperatura, de manera que están sujetos a deposiciones húmedas y secas en forma de gas y partículas. Por lo tanto otros factores como la humedad, la lluvia e incluso la morfología de las agujas de pino y de las hojas influyen en la absorción xenobiótica lipofílica.

La figura 30 muestra que las agujas de pino carrasco – *Pinus halepensis*- próximos a la incineradora contienen veinticinco veces más HAP que los que están a 4.000 metros. Se realiza más investigación sobre HAP en agujas de pino mediante análisis químico de congéneres de HAP 4-16 (EPA 16). Este método de investigación de HAP es limitado con respecto al enorme grupo de congéneres de HAP y su respectiva toxicidad⁴³. Los análisis de HAP por bioensayo DR CALUX se expresan en benzo[a]pireno equivalente. Ver Anexo III “Vegetación” para las potencias de toxicidad relativa de los diferentes congéneres de HAP.

43 Andersson J.T., Achten C. (2015). Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes - Polycyclic Aromatic Compounds, 35:330-354

Figura 30: HAP en agujas de pino, Madrid 2021



Kalugina et al (2018)⁴⁴ investigaron las emisiones de una potente fuente de emisiones de APH, una fundición de aluminio, en las agujas de pino silvestre *-Pinus sylvestris* de las zonas residenciales de Bratsk, Siberia oriental, Rusia. Las concentraciones de referencia de benzo[a]pireno en las agujas de pino eran 0,1 ng B[a]P/g. La concentración total de cuatro PAHs, fenantreno, fluoranteno, pireno y criseno era de 820 ng/g. Sin embargo, la toxicidad relativa de ese congénere era solo 0,0001 comparada con él. Cerca de la fundición de aluminio la concentración de benzo[a]pireno de clase 1 en las agujas era veintidós veces más alta, 2,2 ng B[a]P/g. En la ciudad donde se hallaba la fundición de aluminio había una alta incidencia de enfermedades respiratorias y enfermedades de los sistemas muscular y óseo, inmune y endocrino y tumores malignos. A diferencia del fenantreno, fluoranteno, pireno y criseno, el benzo[a]pireno aparece principalmente en partículas, no en forma gaseosa. Este estudio revela una contaminación 170 veces superior de HAP en la vegetación que el de Kalugina et al. (2018) en la vegetación de una zona intensamente contaminada por la emisión de benzo[a]pireno de una fundición de aluminio.

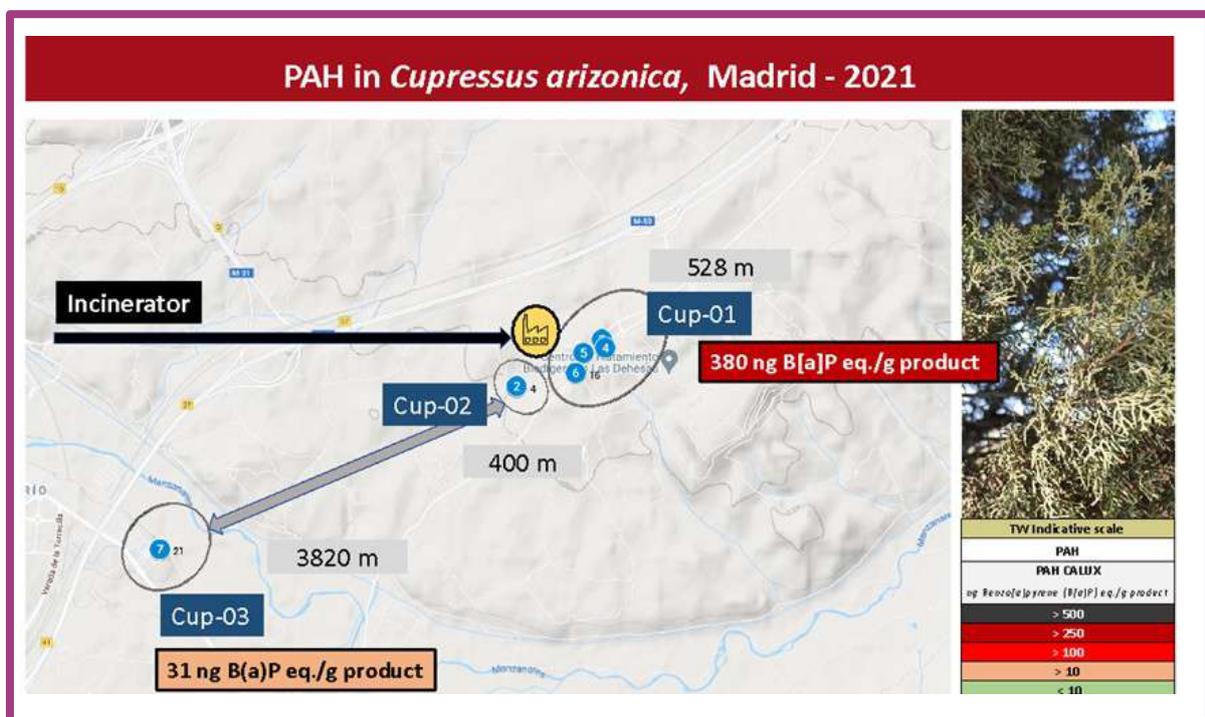
El informe de “Madrid Salud” concluye que el impacto de la incineradora en los niveles de HAP puede considerarse inexistente. Esta conclusión es diametralmente opuesta a los hallazgos de este estudio de monitoreo. Los 220 ng y 380 ng de PAH equivalente a benzo[a]pireno que resultan de los análisis cerca de la incineradora de Valdemingómez en esta investigación son una clara indicación de que el medio ambiente está bajo la amenaza de estas sustancias carcinogénicas de muy alta preocupación (SVHC). Incluso en el punto de referencia a 4 km de distancia el resultado de 8 ng de benzo[a]pireno es más alto que la deposición de HAP cerca de una fundición de aluminio en Rusia (Kalugina et al. 2018). No solo los habitantes del suroeste de Madrid, sino los de otras partes de Madrid podrían verse

44 Olga Vladimirovna Kalugina et al (2018). Contamination of Scots pine forests with polycyclic aromatic hydrocarbons on the territory of industrial city of Siberia, Russia Environmental Science and Pollution Research

afectados por deposiciones de APH si no se tienen en cuenta parámetros como las OTNOC y los cambios en la dirección del viento.

En esta investigación sobre el follaje del ciprés de Arizona -*Cupressus arizonica*- se encuentra un factor de doce veces más de actividad del benzo[a]pireno: 380 ng B[a]P equivalente/g. En el punto de referencia a 4 km de la incineradora se midieron valores de 32 ng B[a]P equivalente/g en las agujas de pino. Los resultados de HAP en la vegetación de *Pinus Halepensis* y *Cupressus Arizona* muestran una clara pauta espacial hacia el emplazamiento de la incineradora, ver Figura 31. Incluso el nivel de 31 ng B[a]P equivalente/g puede considerarse como una cantidad alta, alarmante comparada con otros resultados de datos de TW en Europa (Figura 33).

Figura 31: PAH en *Cupressus arizonica*, Madrid 2021



La investigación de “Madrid Salud” estudió el impacto sobre la salud de las emisiones del Parque Tecnológico de Valdemingómez usando tres muestras activas de aire para analizar la presencia de dioxinas y HAPs. La muestra más cercana se hizo en la estación del Ensanche de Vallecas, a 5 km del Parque Tecnológico. Basándose en dicha investigación se construyó un mapa de la distribución de HAPs (Figura 32). La conclusión del informe de “Madrid Salud” es que “el impacto de la planta de incineración de residuos sobre los niveles de HAP puede considerarse inexistente”. Este informe de biomonitoring muestra justo lo contrario al haber encontrado altos niveles de APH cerca de la incineradora y en el punto de muestreo a 3,820 km de la incineradora.

La Figura 33 muestra la escala indicativa de los resultados sobre la vegetación (agujas de pino y hojas) comparando ubicaciones próximas y alejadas de la incineradora.

Figura 32: Estudio comparativo entre Madrid Salud y esta investigación de monitoreo TW, 2021

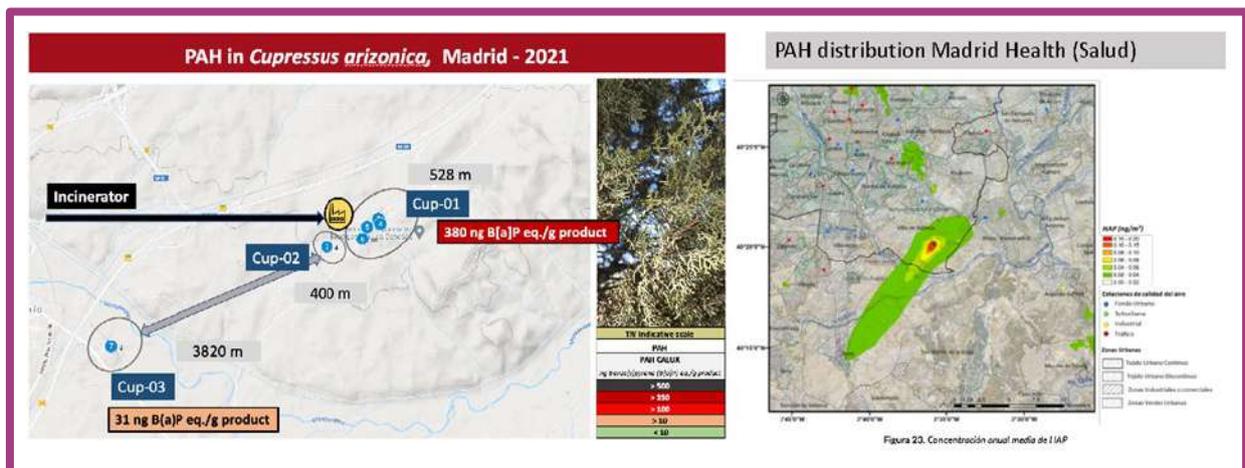
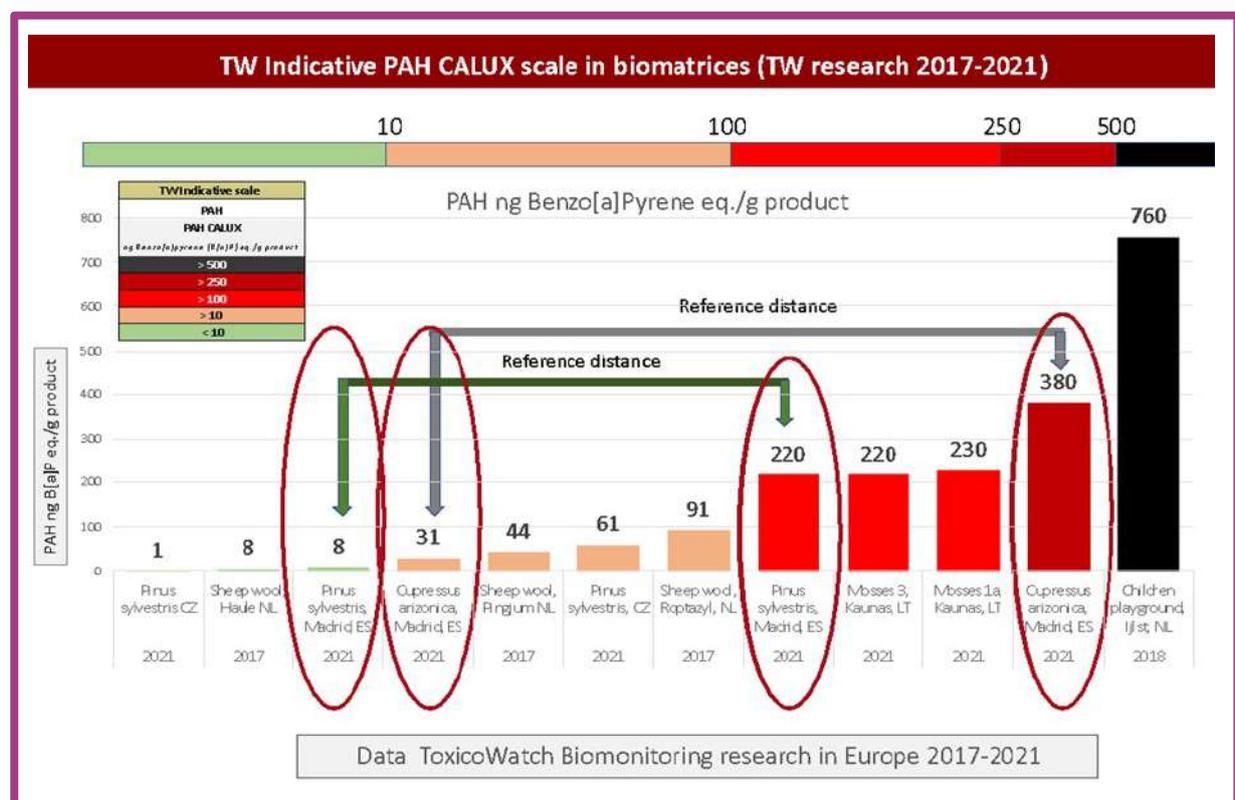


Figura 33: Escala indicativa de biomatrices TW PAH CALUX, TW data PAH-2017-2021

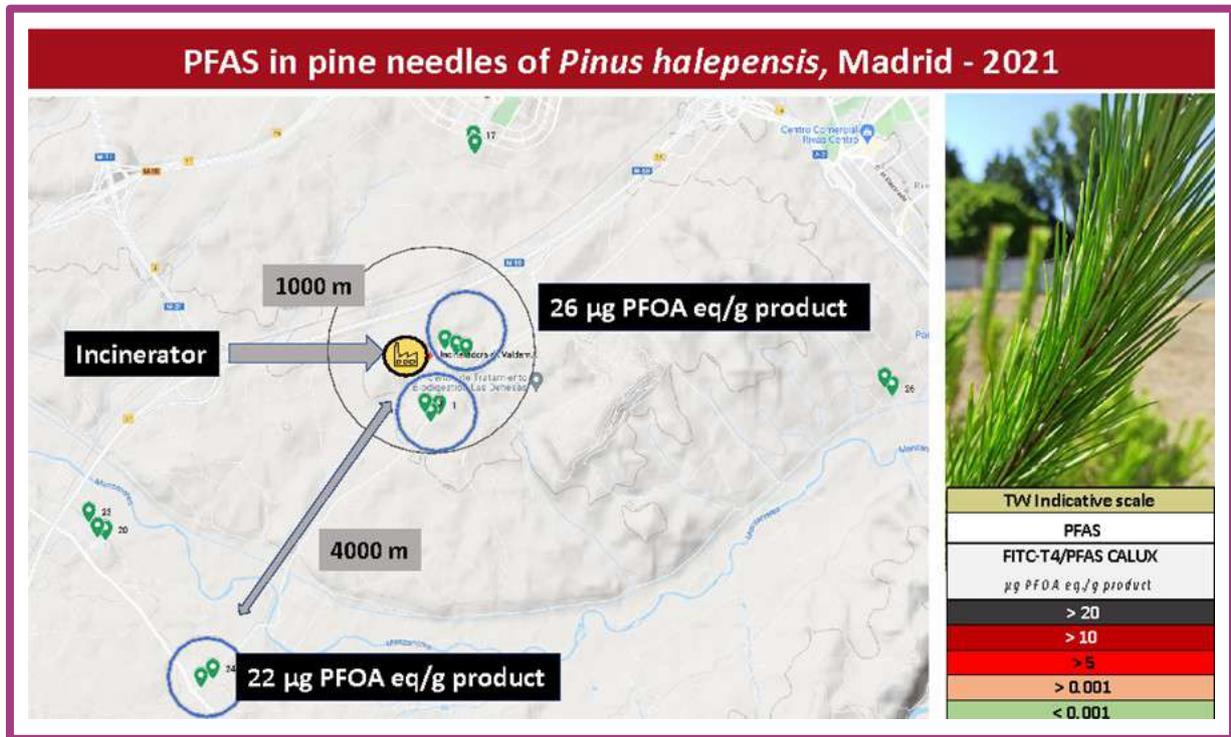


PFAS

Para tener una imagen de la presencia de PFAS en el entorno de la incineradora de Madrid se empleó el método de análisis FITC-14 en muestras de *Pinus halepensis* y *Cupressus arizonica*. Los resultados del análisis con el FITC-14 se muestran en las Figuras 34 y 35. En

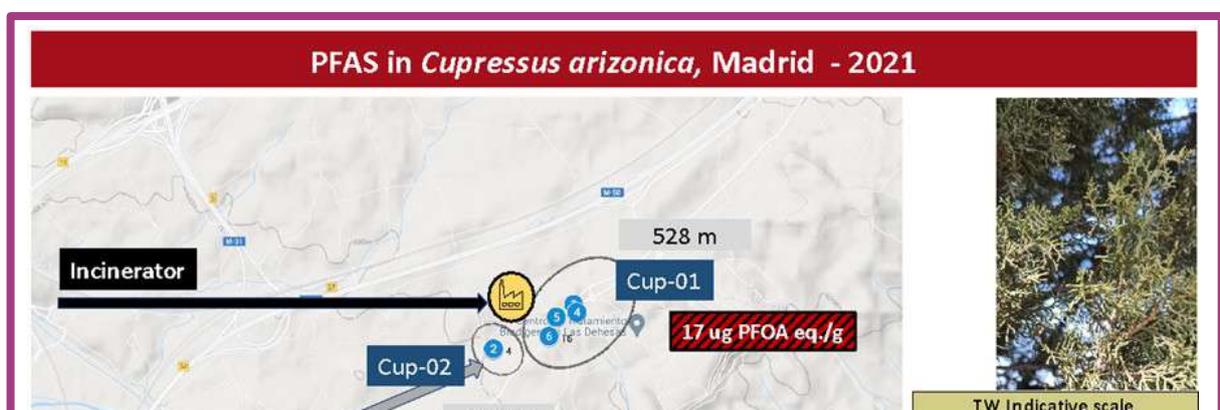
las agujas de *Pinus halepensis* a 1.000 metros de la incineradora se encontraron 26 µg PFOA eq./g y a 4.000 metros de distancia se encontraron 22 µg PFOA eq./g

Figura 34: PFAS en agujas de pino *Pinus halepensis*, Madrid 2021



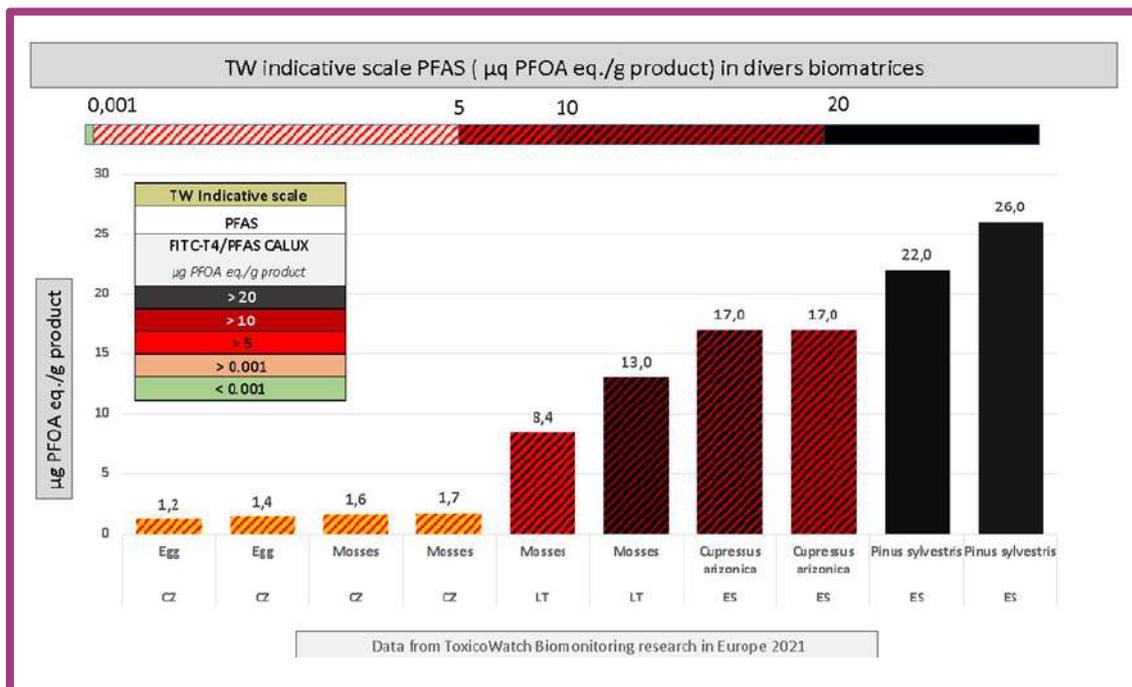
En las hojas de *Cupressus arizonica* a 400 metros de la incineradora y a 3.820 metros los resultados del análisis dieron el mismo nivel: 17 µg PFOA eq./g. Puede observarse que no hay diferencia a diferentes distancias. Por lo que sabemos nosotros, este es el primer análisis de PFAS con TITC-14 en vegetación (agujas de pino y hojas).

Figura 35: PFAS en agujas de pino de *Cupressus arizonica*, Madrid 2021



La Figura 36 muestra una escala indicativa de TW para comparar los resultados iniciales de PFAS sobre muestras medioambientales en investigaciones efectuadas simultáneamente en otros países de Europa este año. Los valores más bajos de PFAS en huevos encontrados en un estudio comparable de monitoreo en la República Checa siguen superando los niveles de seguridad alimentaria en cuanto a PFAS por un factor mil. Estos resultados con tan altos niveles de PFAS en el medio ambiente son alarmantes.

Figura 36: Escala indicativa TW de PFAS en varias biomatrices



Un estudio sueco⁴⁵ muestra que las concentraciones de diez sustancias perfluoroalquiladas (PFAS) están por debajo del límite de cuantificación (<0,6 ng/g dw) en todas las muestras de compuestos y musgos. Los resultados de esta investigación de biomonitorización muestran altos niveles de PFAS, lo cual es una razón importante para efectuar más investigaciones.

45 Danielsson H. et al. (2016). Persistent organic pollutants in Swedish mosses, IVL Swedish Environmental Research Institute 2016, report nr. C 188

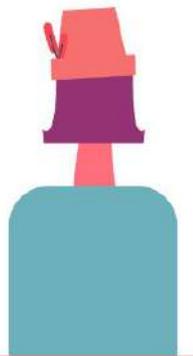
La recomendación de la EFSA sobre Ingesta Semanal Tolerable (IST) de PFOA son 6 nanogramos/kg de peso corporal a la semana. Si una persona bebe una taza de infusión de agujas de pino a la semana la Ingesta Semanal Tolerable (IST) de PFOA se sobrepasa por un factor 500. Esto significa que los niveles de PFAS encontrados en la vegetación son extremadamente tóxicos, suscitando preocupaciones sobre los hallazgos en esta zona. Es necesaria más investigación sobre PFAS para entender mejor cómo pueden interpretarse estos resultados.

En el apartado anterior se explicaban las carencias de la investigación analítica de PFAS. En el laboratorio solo puede analizarse una parte (8-55) de los diferentes componentes de las PFAS, mientras que en el medio ambiente puede haber más de ocho mil PFAS. Solo se ha podido determinar el factor de potencia relativa de doce componentes (ver página 31). El FITC-14 es un método de análisis que mide la toxicidad total de una mezcla de diferentes sustancias PFAS (ver página 35). Las PFAS están asociadas con efectos adversos para la salud humana sobre la función tiroidea, el metabolismo (incluidos sobrepeso, obesidad, diabetes, resistencia a la insulina, colesterol alto) y el desarrollo fetal y desempeñan un papel importante en el sistema inmunitario humano. Hace falta más investigación para monitorizar y analizar la contaminación de este “químico para siempre” en nuestro medio ambiente para establecer las consecuencias de estas PFAS en el medio ambiente, la vegetación, los animales y nuestra salud humana.

No hay más estudios de FITC-14 sobre vegetación ni sobre emisiones de incineradoras. Esta investigación de biomonitorización, efectuada simultáneamente en la República Checa (Pilsen), Lituania (Kaunas) y España (Madrid), ver Figura 36, es la primera en línea con la aplicación del FITC-14 sobre biomatrices. Hay una gran necesidad de datos sobre la distribución de PFAS en el medio ambiente. Lamentablemente los análisis químicos (GC-MS) no sirven para hacer esos hallazgos, de ahí que se aplique la metodología FITC-14. Todavía no se sabe hasta qué punto la incineración de residuos relacionados con PFAS y lodos de depuradora produce contaminación por PFAS en el medio ambiente. Está clara su asociación con las espumas de extinción de incendios (AFFF), pero lo que no está claro son los productos de combustión de un evento de extinción de incendios. Estudios piloto con incineración de PFAS indican una destrucción completa incluso a temperaturas por encima de los 950°C. En una moderna incineradora de residuos la temperatura postcombustión se establece en 850°C y, como parece actualmente, estas temperaturas no son adecuadas para destruir completamente contaminantes orgánicos persistentes como dioxinas y PFAS.

¿Cuáles son las consecuencias de las PFAS en el medio ambiente y en la salud humana en general? Se suscita una cuestión: ¿cuál es la causa de esta contaminación por PFAS? ¿Y cuál es la contribución de la incineración a la contaminación del medio ambiente por PFAS? En un estudio de *ToxicoWatch* de mediciones continuas de incineración WtE en los Países Bajos se detectaron PFOA y PFOS en los gases de combustión⁴⁶. Por tanto, la cuestión es: ¿cuál es la contribución de la incineración de residuos a la contaminación por PFAS en el entorno de Valdemingómez?

46 Arkenbout, A, 2018. *Long-term sampling emission of PFOS and PFOA of a Waste-to-Energy incinerator*

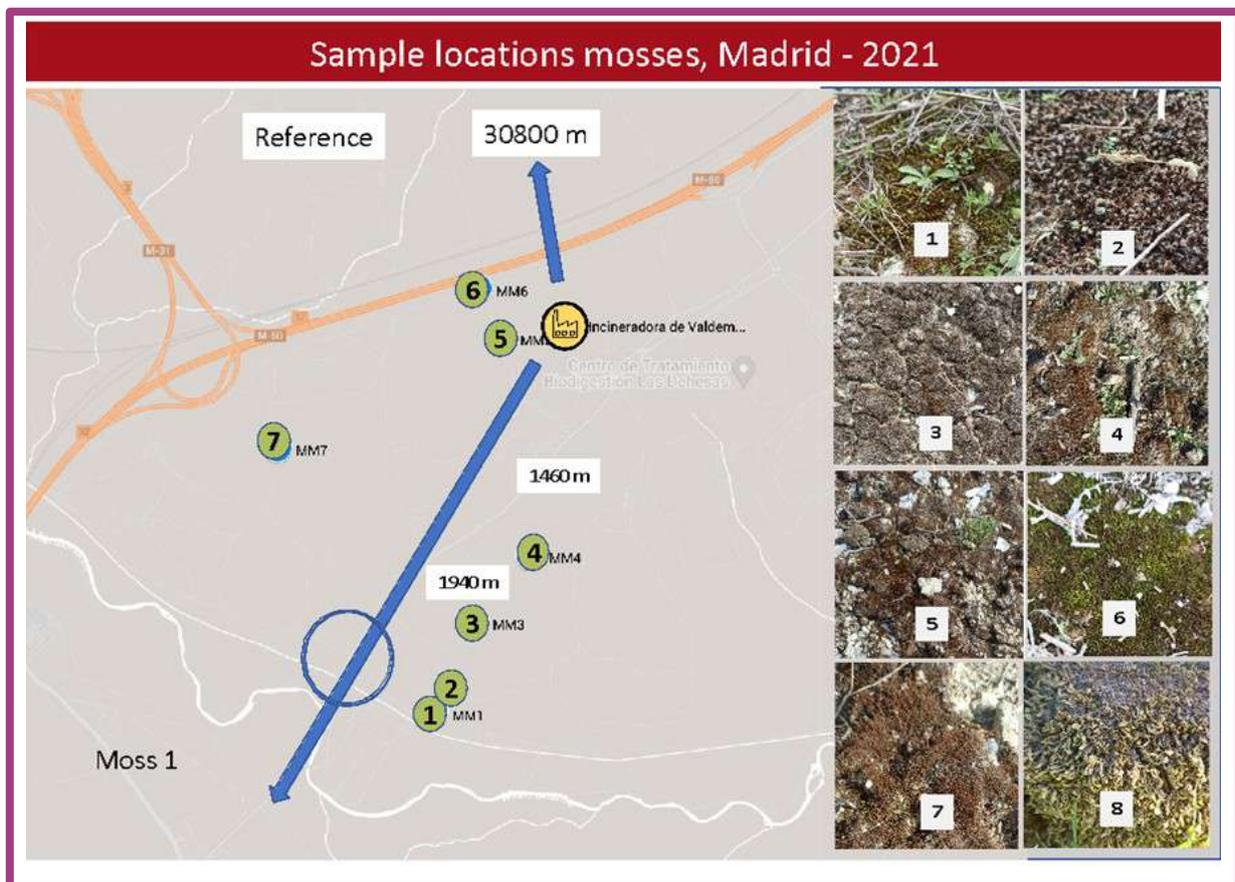


Musgos

Las briofitas son criptógamas autótrofas no vasculares, el segundo conglomerado más alto de las plantas terrestres por detrás de las angiospermas, con casi 25.000 especies presentes a escala mundial (Mishra et al. 2016). Los musgos pertenecen al reino Plantae, división Byophyta. Son un grupo de vegetación con “rizoides”, pequeñas estructuras capilares cuya principal función es fijar la planta al suelo, roca, corteza o sustrato, en lugar del sistema de raíces de plantas y árboles para absorber agua, minerales y posible contaminación por químicos (tóxicos) en el suelo.

Se tomaron muestras de musgos en dos ocasiones como parte de la investigación. En verano los musgos suelen estar demasiado secos por las altas temperaturas de la zona de Madrid. Y como es necesario recoger bastante material, muestras >100g, el contenido en humedad disminuye a la hora de analizarlo por evaporación del agua. El 12 de septiembre de 2021 se hizo un segundo muestreo en ocho ubicaciones de musgo por las inmediaciones de la incineradora, ver Figura 37. Tras la recogida, transporte y envío a los Países Bajos las muestras de musgos fueron secadas al aire durante 24 horas.

Figura 37: Ubicación de las muestras de musgos, Madrid 2021



Se tomó una muestra de musgo de referencia 20 km al norte de Madrid, en Castillo de Viñuelas, un entorno natural, ver Figura 38. Se siguió el mismo procedimiento: tras la recogida, transporte y envío a los Países Bajos las muestras de musgos fueron secadas al aire durante 24 horas.

Figura 38: Ubicaciones de referencia de los musgos, Madrid 2021



Dreyer (2018)⁴⁷ encontró concentraciones PCDD/F TEQ entre 0,024 pg TEQ a 0,81 pg TEQ. Carballeira⁴⁸ informó de concentraciones de PCDD/F TEQ de 0,3 pg TEQ/g (en bosques), 2,5 pg TEQ en relación con una incineradora. La mayoría de los musgos contienen <1 pg TEQ/g. Danielsson et al. (2016)⁴⁹ observaron concentraciones de PCDD/F en muestras de musgo sueco (*Pleurozium schreberi* o *Hylocomium splendens*) entre 0,0001 y 0,57 pg TEQ/g. Generalmente las concentraciones de las sustancias analizadas son muy bajas, a menudo próximas o por debajo de los límites de detección (LOD) del análisis de dioxinas. Encontraron una correlación significativa entre las concentraciones de HAPs, dioxinas/furanos y PCBs similares a las dioxinas en los musgos y la distancia a la industria más cercana. Los resultados de COPs con el bioensayo DR CALUX en Madrid son mucho más altos que en la mencionada literatura. Además, las dl-PCBs en el estudio de Dreyer están siempre por debajo de 0,5 pg TEQ/g. En ese estudio se han medido resultados con altos niveles de 5,3 pg TCDD eq./g producto.

Los resultados de los análisis de dioxinas en los musgos muestran dioxinas (PCDD/F) y dioxinas totales (PCDD/F/dl-PCB), muy elevadas. Son los niveles más altos en la escala indicativa de TW basada en investigaciones de biomonitorización TW en Europa en 2019-2021, ver Figuras 39-44.

Figura 39: Suma de dioxinas (PCDD,F/dl-PCB) en musgos usando DR CALUX, Madrid 2021

47 Dreyer et al. *Environ Sci Eur* (2018) 30:43 doi.org/10.1186/s12302-018-0172-y

48 Carballeira A, Angel Fernandez J, Aboal JR, Real C, Couto JA (2006) Moss: a powerful tool for dioxin monitoring. *Atmos Environ* 40(30):5776–5786

49 Danielsson et al. (2016). *Persistent organic pollutants in Swedish mosses, IVL-report C 188*

Figura 39: Suma de dioxinas (PCDD,F/dl-PCB) en musgos usando DDR CALUX, Madrid 2021

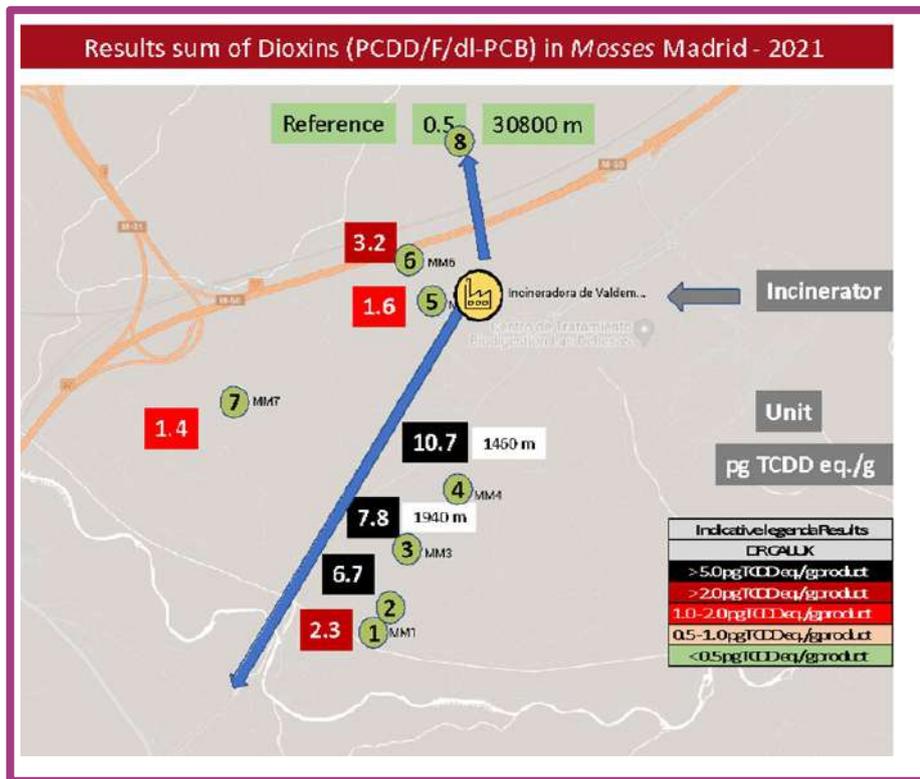


Figura 40: Escala indicativa de TW sobre PCDD/F/dl-PCB en musgos usando DR CALUX, Madrid 2021

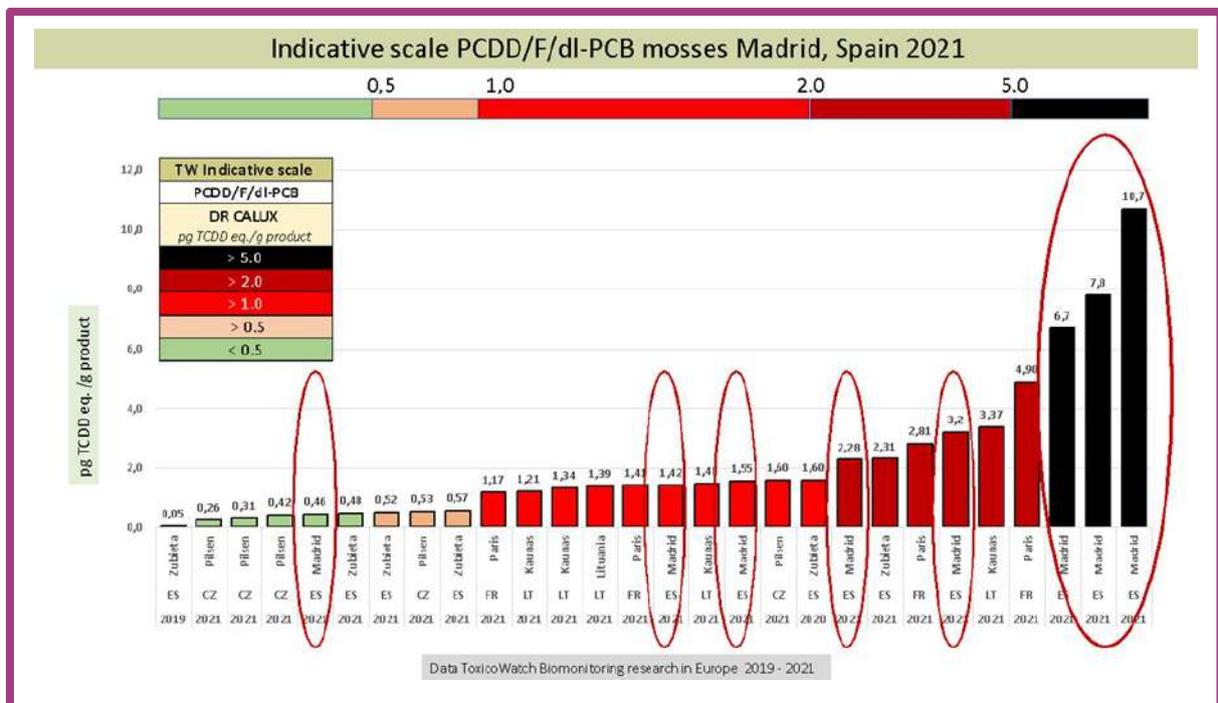


Figura 41: Dioxinas (PCDD/F) en musgos, Madrid 2021



Figura 42: Escala indicativa TW sobre PCDD/F en musgos, España 2021

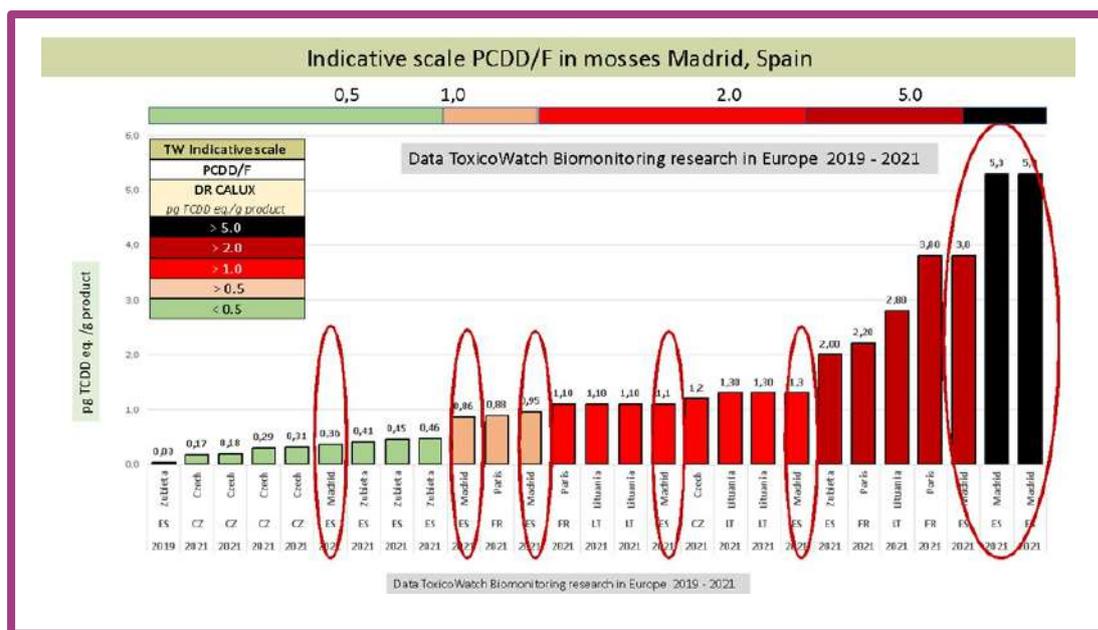


Figura 43: Resultados de dl-PCB en musgos, Madrid, España

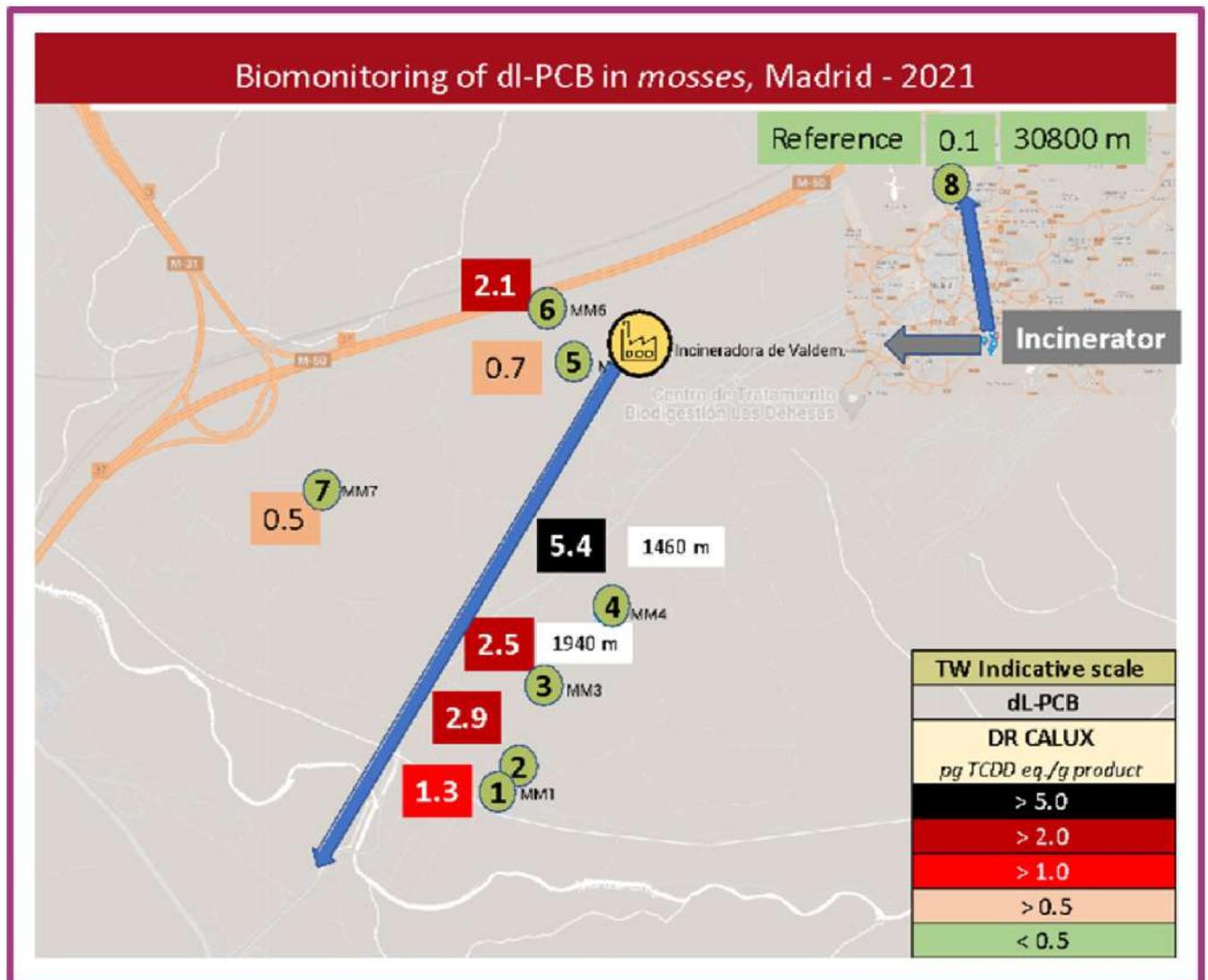
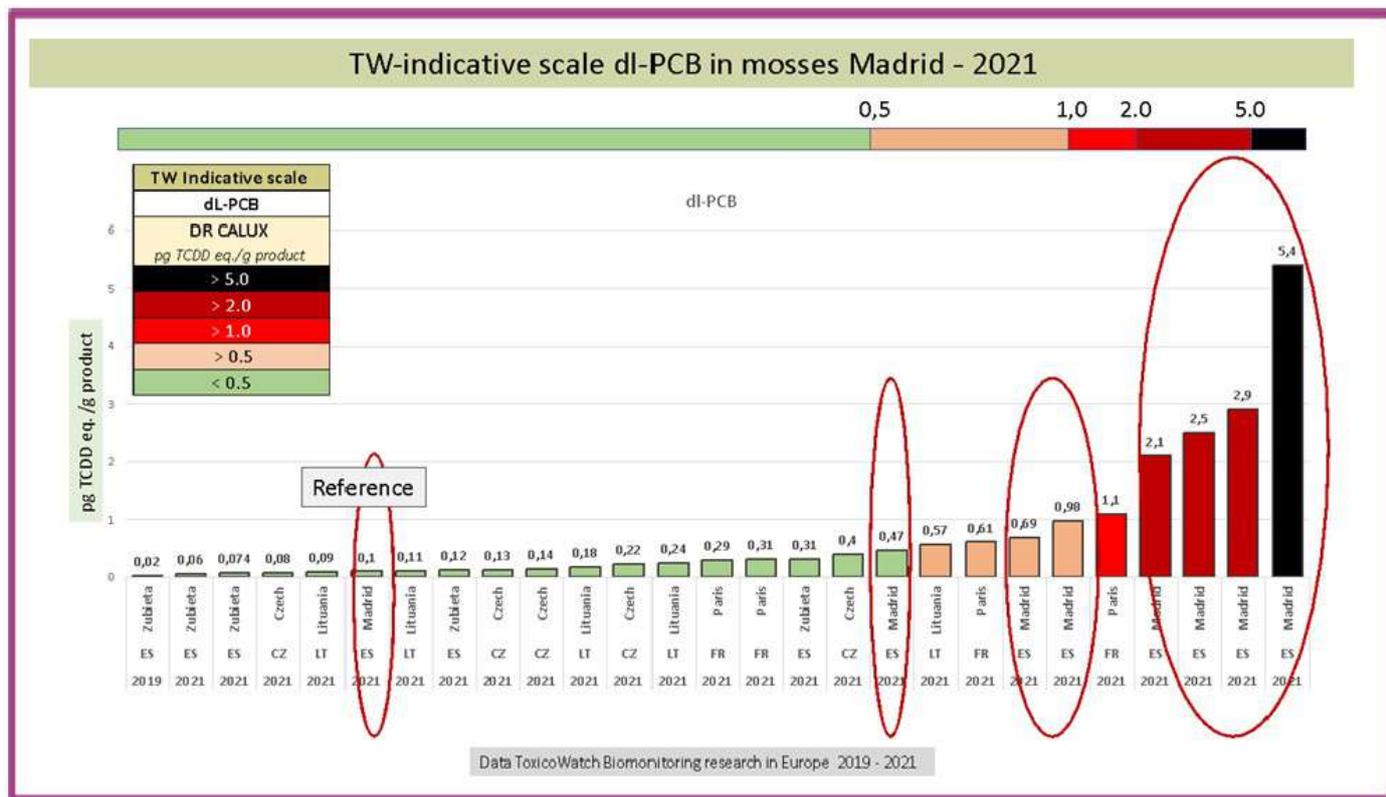


Figura 44: Escala indicativa sobre dl-PCB en musgos, Madrid



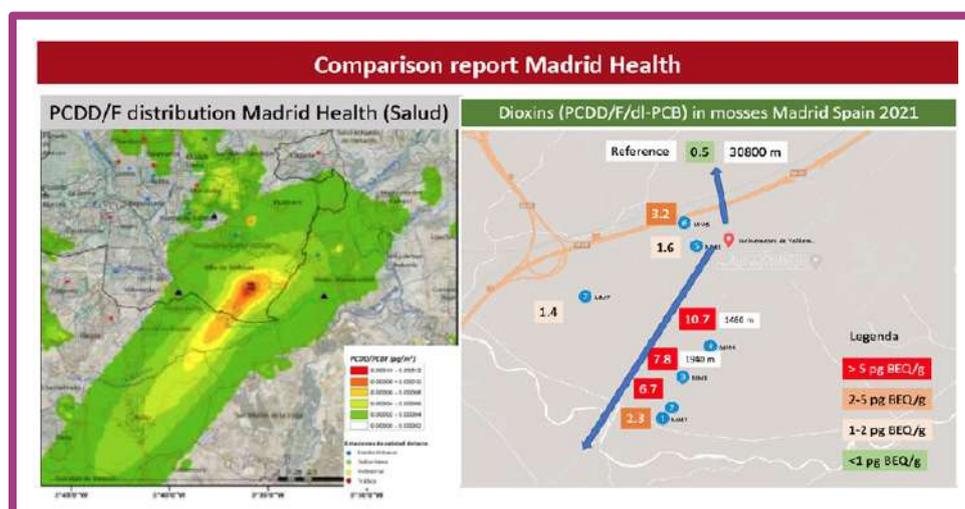
La Tabla 7 muestra por separado los resultados de los análisis de dioxinas (PCDD/F) y PCBs similares a las dioxinas (dl-PCBs) en musgos.

Tabla 7: Resultados de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) en musgos usando DR CALUX, 2021

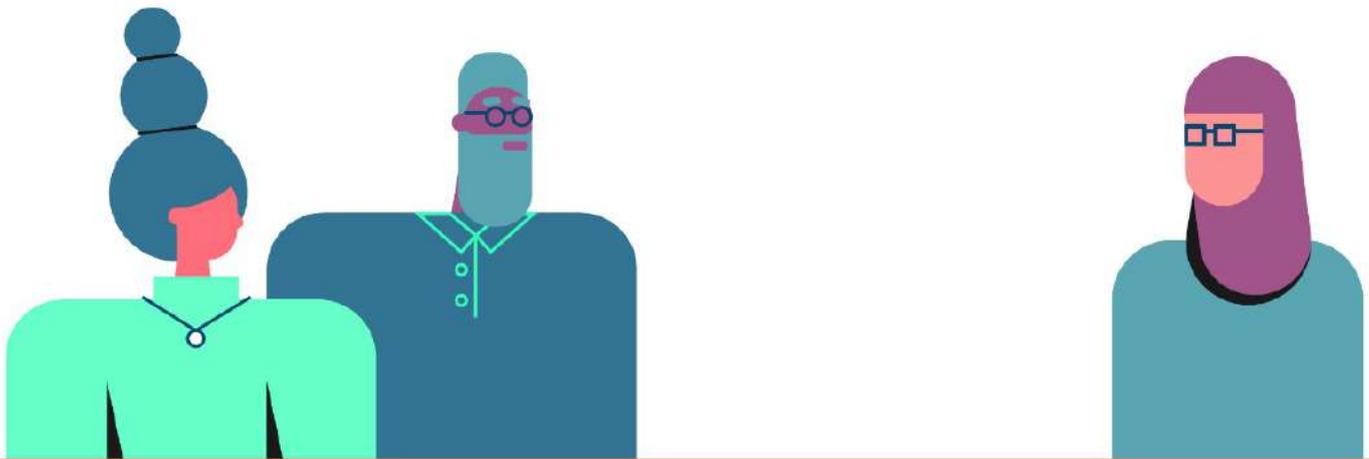
Results Dioxins (PCDD/F/dl-PCB) in Mosses Madrid - 2021										
Mosses, Madrid 2021						Results Mosses Madrid 2021				
Sample nr	sample date	Biomarker	Weight (gr)	Wind direction	Distance (m)	TW-REF-NR	Veg nr	PCDD/F/dl-PCB DR CALUX (pg TCDD eq./g product)	PCDD/F	dl-PCB
1	1-11-2021	Mosses		S	2610	TW 21-MD-M01	M 01	2.28	1.36	0.98
2	1-11-2021	Mosses		S	2350	TW 21-MD-M02	M 02	6.70	3.80	2.90
3	1-11-2021	Mosses		S	1940	TW 21-MD-M03	M 03	7.80	5.30	2.50
4	1-11-2021	Mosses		S	1450	TW 21-MD-M04	M 04	10.70	5.30	5.10
5	1-11-2021	Mosses		W	400	TW 21-MD-M05	M 05	1.55	0.86	0.69
6	1-11-2021	Mosses		W	572	TW 21-MD-M06	M 06	3.20	1.10	2.30
7	1-11-2021	Mosses		W	2000	TW 21-MD-M07	M 07	1.42	0.95	0.47
8	1-11-2021	Mosses		N	30800	TW 21-MD-M08	M 08	0.46	0.36	0.10

En un estudio realizado por “Madrid Salud” se estudió el impacto en la salud de las emisiones del Parque Tecnológico de Valdemingómez, usando tres recogidas activas de muestras de aire para analizar dioxinas y APH⁵⁰. El punto de recogida más cercano se ubicó en la estación del Ensanche de Vallecas, a unos 5 km del Parque Tecnológico. Sobre la base de esa investigación se construyó un mapa de distribución de PCDD/F/dl-PCBs mostrado en la Figura 45. El perfil parece el mismo, solo que en este estudio se encuentran serios niveles de dioxinas en musgos recogidos al suroeste de la incineradora a una distancia de 400-2610 metros y en el estudio de “Madrid Salud” con muestras de aire no podían detectarse dioxinas por encima del límite de detección (LOD).

Figura 45: Informe comparativo, Madrid Salud



50 *Estudio de evaluación de la incidencia en la salud de las emisiones procedentes del parque tecnológico de Valdemingómez, Madrid 2019*



Conclusión

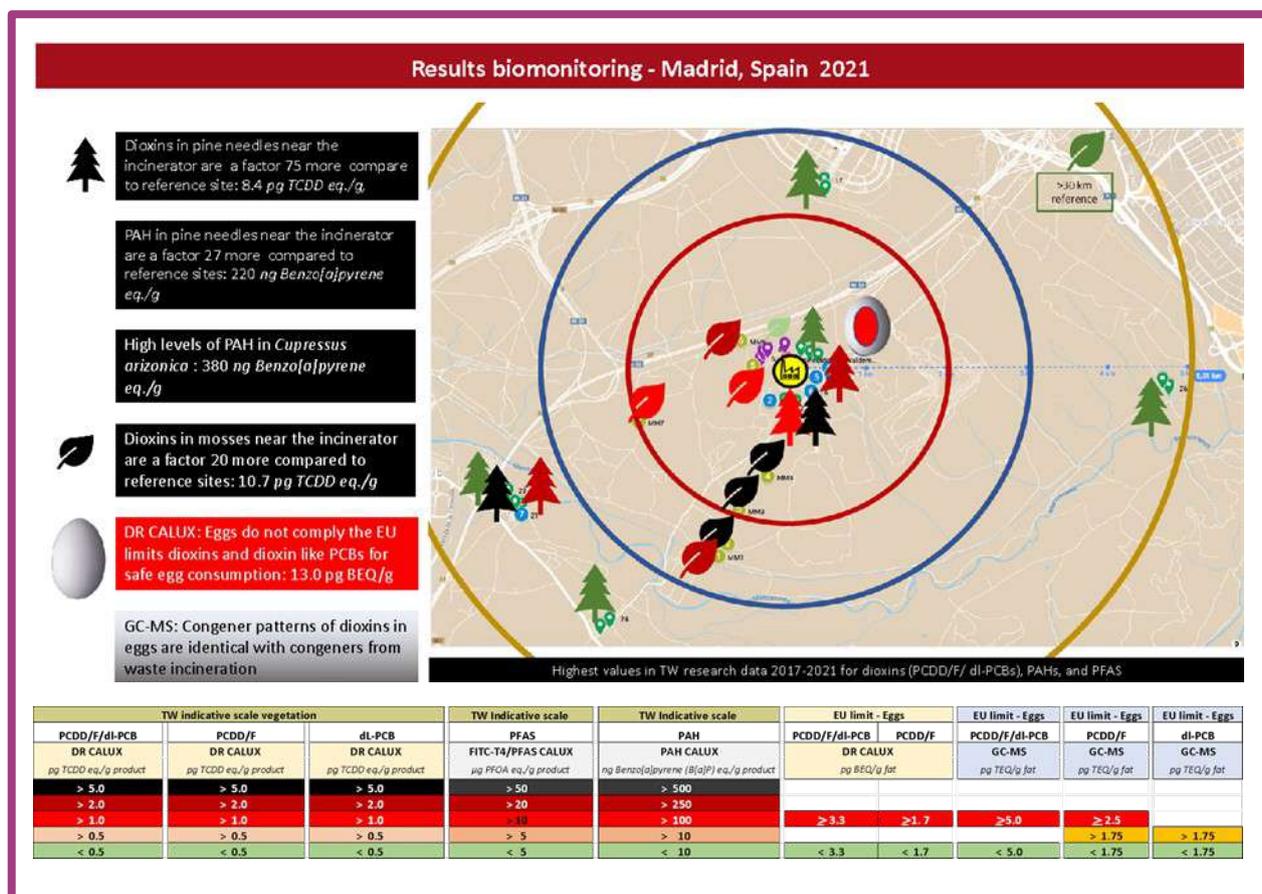
La incineradora de residuos municipales de Valdemingómez en Madrid, España, lleva funcionando desde 1996. La primera ronda de investigación de biomonitorización sobre biomarcadores de huevos de gallinas de gallinero, vegetación y musgos en la zona circundante a la incineradora WtE ha tenido lugar en 2021. La siguiente tendrá lugar en 2022, continuando este estudio de biomonitorización en las mismas localizaciones de la zona circundante a la incineradora de residuos de Madrid.

Los huevos de gallinas de gallinero, un biomarcador sensible de contaminación por sustancias de alta preocupación en el medio ambiente, muestran según el análisis de bioensayo DR CALUX que dichos huevos superan los límites tolerables de la UE sobre seguridad alimentaria, en virtud de la Directiva 2013/711/EU. El análisis químico GC-MS confirma estos resultados con valores inferiores de PCDD/F (dioxinas), indicación clara de que las dioxinas bromadas forman parte de la contaminación.

Los resultados de los análisis de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) en musgos por DR CALUX muestran un incremento significativo de concentraciones de dioxinas a más de 2.600 metros al suroeste de la incineradora de residuos. La toxicidad de la suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCBs) en musgos, expresada en *TCDD eq./g/producto* en el análisis DR CALUX excede en un factor 20 y un factor 50 a los PCBs similares a las dioxinas (dl-PCBs: bifenilos policlorados similares a las dioxinas). En las agujas de pino a tan solo 500 metros de la incineradora de residuos se encuentran altos niveles de dioxinas (PCDD/F) y PCBs similares a las dioxinas. Los resultados de las agujas de pino presentan una proporción de setenta y cinco veces más dioxinas que la localización de referencia a 4.710 metros. Cabe destacar los altos resultados de contaminación por PFAS (Sustancias per y polifluoroalquiladas) en las agujas de pino carrasco. Son los valores más altos de análisis de PFAS en agujas de pino en esta investigación de biomonitorización efectuada simultáneamente en Europa (España, Lituania y República Checa) en 2021. El nivel de HAP encontrado en las agujas de pino carrasco (*Pinus halepensis*) es diez veces más alto que la muestra de referencia obtenida a 4.000 -metros de distancia. La concentración de APH (hidrocarburos policíclicos aromáticos) en las hojas del ciprés de Arizona (*Cupressus Arizona*), expresada en benzo[a]pireno, es doce veces superior a la medida en el punto de referencia.

La regulación de la UE insta a la acción en esa ubicación de huevos para averiguar el origen de la contaminación por contaminantes orgánicos persistentes con el fin de eliminar o, al menos, hacer todo lo posible para reducir las dioxinas (PCDD/F) al mínimo nivel. No obstante, se debería tomar nota de que los estándares de la UE están enfocados al mercado económico de la alimentación y no están presididos por las recomendaciones de salud de la EFSA. Los límites de la UE para huevos se basan en una Ingesta Tolerable Semanal (ITS) de dioxinas. La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) ha reducido esta ITS en un factor siete (7) en 2018. Esta recomendación de salud aún no ha sido puesta en práctica por los gobiernos de la UE. Esto plantea un serio riesgo para la salud, ya que el consumo privado de huevos de gallinas de gallinero puede suponer un alto riesgo para la salud humana.

Figura 46: Conclusiones del biomonitorio, Madrid 2021



Las mediciones de los gases de combustión podrían verificar la huella y el perfil de los congéneres encontradas en los huevos y, sobre todo, cuantificar los COPs (contaminantes orgánicos persistentes) en condiciones de operación distintas de las normales (OTNOC). Estos resultados ponen de relieve que el entorno de Valdemingómez está bajo una seria amenaza de alta contaminación por contaminantes orgánicos persistentes (COPs).

El proyecto de biomonitorización continuará en 2022.



Referencias,

imágenes y tablas

- Andersson J.T., Achten C. (2015). *Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes - Polycyclic Aromatic Compounds*, 35:330–354
- Arkenbout, A, 2018. *Long-term sampling emission of PFOS and PFOA of a Waste-to-Energy incinerator*, www.researchgate.net/publication/327701467_Long-term_sampling_emission_of_PFOS_and_PFOA_of_a_Waste-to-Energy_incinerator
- Arkenbout A, Esbensen K H, *Sampling, monitoring and source tracking of Dioxins in the environment of an incinerator in the Netherlands*, Proceedings Eighth World Conference On Sampling And Blending / Perth, May 2017, 117 – 124
www.researchgate.net/publication/321997816_Sampling_monitoring_and_source_tracking_of_dioxins_in_the_environment_of_an_incinerator_in_the_Netherlands
- Arkenbout, A, Olie K, Esbensen, KH, 2018. *Emission regimes of POPs of a Dutch incinerator: regulated, measured and hidden issues*, Conference paper Dioxin2018
- Arkenbout A., Bouman KJAM, 2018. *Emissions of dl-PCB, PBB, PBDD/F, PBDE, PFOS, PFOA and PAH from a waste incinerator*, Dioxin2018, docs.wixstatic.com/ugd/8b2c54_cbc72aef99e549049030d4309097ebab.pdf
- Arkenbout A (2014). *Biomonitoring of dioxins/dl-PCBs in the north of the Netherlands; eggs of backyard chickens, cow and goat milk and soil as indicators of pollution*, Organohalogen Compendium 76, pp 1407 – 1410
- Arkenbout A., *ToxicoWatch (2020). The hidden impacts of incineration residues, Zero Waste Europe*, zerowasteurope.eu/library/the-hidden-impacts-of-incineration-residues
- Bahadoran, M.; Mortazavi, S.N.; Hajizadeh, Y. *Evaluation of Anticipated Performance Index, Biochemical, and Physiological Parameters of Cupressus arizonica Greene and Juniperus excelsa Bieb for Greenbelt Development and Biomonitoring of Air Pollution*. *Int. J. Phytoremediation* **2019**, 21, 496–502.
- Barber, J.L. (2004). *Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air–vegetation exchange and within-plant processing of POPs*. *Environ Pollut* 128: 99–138
- Behnisch, PA et al. *Developing potency factors for thyroid hormone disruption by PFASs using TTR-TR β CALUX $\text{\textcircled{R}}$ bioassay and assessment of PFASs mixtures in technical products*, *Environment International* 157 (2021) 106791
- Carballeira A, Angel Fernandez J, Aboal JR, Real C, Couto JA (2006) *Moss: a powerful tool for dioxin monitoring*. *Atmos Environ* 40(30):5776–5786
- Chen P. et al. (2017). *Characteristic accumulation of PCDD/Fs in pine needles near an MSWI and emission levels of the MSWI in Pearl River Delta: A case study*. *Chemosphere* 181 (2017) 360 – 367
- Corsini, E., et al., *Perfluorinated compounds: Emerging POPs with potential immunotoxicity*. *Toxicol. Lett.* (2014), [dx.doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.01.038](https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.01.038)
- Danielsson H. et al. (2016). *Persistent organic pollutants in Swedish mosses*, IVL Swedish Environmental Research Institute 2016, report nr. C 188
- EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), Knutsen HK et al. (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* 2018;16(11):5333, 331 pp.

- EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), Knutsen HK et al, (2018). *Scientific Opinion on the risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food*. EFSA Journal 2018;16(12):5194, 284 pp.
- Frontasyeva M., Harmens H., Uzhinskiy A., Chaligava, O. and participants of the moss survey (2020). *Mosses as biomonitors of air pollution: 2015/2016 survey on heavy metals, nitrogen and POPs in Europe and beyond*. Report of the ICP Vegetation Moss Survey Coordination Centre, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation, 136 pp. ISBN 978-5-9530-0508-1.
- Hamers T. (2020). *Transthyretin-Binding Activity of Complex Mixtures Representing the Composition of Thyroid-Hormone Disrupting Contaminants in House Dust and Human Serum*, Environmental Health Perspectives 017015-1 128(1)
- Holt E. et al. (2016). *Spatiotemporal patterns and potential sources of polychlorinated biphenyl (PCB) contamination in Scots pine (Pinus sylvestris) needles from Europe*. Environ Sci Pollut Res, DOI 10.1007/s11356-016-7171-6
- Hoogenboom R. et al (2014) *Dioxines en PCB's in eieren van particuliere kippenhouders* . (University & Research centre), RIKILT-rapport 2014.012
- Hoogenboom R. LAP et al (2020). *Congener patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls as a useful aid to source identification during a contamination incident in the food chain*, Science of the Total Environment 746 (2020) 141098
- Kao JH et al. (2006). *Emissions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Various Stationary Sources*. Aerosol and Air Quality Research, Vol. 6, No. 2, pp. 170-179, 2006
- Lamppu J., Huttunen S. (2002). *Relations between Scots pine needle element concentrations and decreased needle longevity along pollution gradients*, Environmental Pollution 122 (2003) 119–126
- Van Leeuwen SPJ, Kärrman A, Van Bavel B, De Boer J and Lindstrom G, 2006. *Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples*. Environmental Science and Technology, 40, 7854–7860.
- Li M, Wang C, Cen K, Ni M, Li X. (2018). *Emission characteristics and vapour/particulate phase distributions of PCDD/F in a hazardous waste incinerator under transient conditions*. R. Soc. open sci. 5: 171079
- *Madrid Salud* (2019). *Estudio de evaluación de la incidencia en la salud de las emisiones procedentes del parque tecnológico de Valdemingómez*
- Mahapatra M. (2018). *Perspective of mitigating atmospheric heavy metal pollution: using mosses as biomonitoring and indicator organism*, Environmental Science and Pollution Research, 2019 Oct;26(29):29620-29638. doi.org/10.1007/s11356-019-06270-z
- Mishra M, Dash PK, Alam A et al (2016) *Current status of diversity and distribution of bryophytes of Odisha*. Plant Sci Today 3:186–194. doi.org/10.14719/pst.2016.3.2.222
- Moeckel C., 2008. *Uptake and storage of PCBs by plant cuticles*. Environ Sci Technol 42:100–105
- Olie K. , Vermeulen P.L.V., 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 No. 8, 455 – 459

- Petrлік J. (2015). *Persistent Organic Pollutants (POPs) in Chicken Eggs from Hot Spots in China*. Beijing-Gothenburg-Prague, Arnika - Toxics and Waste Program, IPEN and Green Beagle 25
- Petrлік J., Arkenbout A. (2019) *Dioxins – The old dirty (dozen) guys are still with us* www.researchgate.net/publication/332877688
- Pieterse B et al. (2013) *PAH-CALUX, an optimized bioassay for AhR-mediated hazard identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as individual compounds and in complex mixtures*. Environ Sci Technol. 2013 Oct 15;47(20):11651-9. doi: 10.1021/es403810w. Epub 2013 Sep 25. PMID: 23987121.
- Semerad J. et al. (2020) *Screening for 32 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) including GenX in sludges from 43 WWTPs located in the Czech Republic - Evaluation of potential accumulation in vegetables after application of biosolids* Chemosphere 261,128018.
- Smith, D.S., (1977). *Enhancement fluoroimmunoassay of thyroxine*, FEBS Lett. 77, 25-27.
- Straková, J., Schneider, J., Cingotti, N. et al., 2021. *Throwaway Packaging, Forever Chemicals: European wide survey of PFAS in disposable food packaging and tableware*. 54 p.
- Sunderland EM. (2019). Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology (2019) 29:131–147
- Toxicowatch (November 2018). *Hidden Emissions: A story from the Netherlands, a case study*, Zero Waste Europe, zerowasteeurope.eu/wp-content/uploads/2018/11/NetherlandsCS-FNL.pdf
- ToxicoWatch (2019). *Hidden Temperatures*, Zero Waste Europe, zerowasteeurope.eu/library/hidden-temperatures-emissions-implications-of-temperatures-in-the-post-combustion-zone-of-waste-incinerators
- Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., 2006. *The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds*. Toxicol. Sci. 93, 223–241.
- Young AS. Et al.(2021). *Interference of indoor dust with human nuclear hormone receptors in cell-based reporter assays*. Env. Health Perspect. 129 (4), 047010-1 to 047010-13.
- Zafeiraki et al, (2016) *Perfluoroalkylated substances (PFASs) in home and commercially produced chicken eggs from the Netherlands and Greece*, Chemosphere 144 2106–2112
- Zeilmaker MJ. et al (2018). *Mixture exposure to PFAS: A Relative Potency Factor approach*, National Institute for Public Health and the Environment, RIVM Report 2018-0070.

FIGURAS	PÁGINA
Figura 1: La incineradora de residuos del Parque Tecnológico de Valdemingómez	15
Figura 2: Viviendas de los vecinos (7.283) de la Cañada Real Galiana, Madrid (Fuente: Google Earth)	16
Figura 3: Rosa de los vientos anual y quincenal en Madrid, ESpaña	18
Figura 4: Rosa de los vientos en Harlingen	19
Figura 5: Descripción general de las dioxinas (PCDD/F/dl-PCB), © ToxicoWatch	21
Figura 6: Reglamento UE sobre dioxinas (PCDD/F/dl-PCB), ©ToxicoWatch	22
Figura 7: El análisis químico GC-MS de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) y el bioensayo DR CALUX, ©ToxicoWatch	22
Figura 8: Cuáles son las verdaderas emisiones y residuos de una planta incineradora moderna WtE, © ToxicoWatch	24
Figura 9: Congéneres de PCB (dl-PCB)	26
Figura 10: Estructuras moleculares de los PAH más comunes (Hussain 2018)	28
Figura 11 Esquema del documento de trabajo del personal de la Comisión de la UE sobre PFAS, octubre 2020	30
Figura 12: Descripción general de las formas de exposición de la población humana y el medio ambiente a las PFAS (Sunderland et al. 2019)	32

Figura 13: Descripción general de los huevos de gallina en el medio natural ¿Por qué usar huevos de gallinas de gallinero para el biomonitoreo?	37
Figura 14 Ingesta Semanal Tolerable de dioxinas, revisión para adultos y niños (EFSA 2018), gráficos TW©.	39
Figura 15: Ubicación real de las muestras de biomonitoreo, Madrid - 2021	41
Figura 16: Ubicación de las muestras de huevos, Cañada Real Galiana, Madrid - 2021	42
Figura 17: Resultados de PCDD/F/dl-PCB en huevos, Madrid 2021	42
Figura 18: Huellas de congéneres de dioxinas (PCDD/F) en huevos, Madrid - 2021	43
Figura 19: Huellas de congéneres dl-PCB en huevos, Madrid 2021	44
Figura 20: Diferencia entre GC-MS (TEQ) and DR CALUX (BEQ) indica evidencia de dioxinas brominadas	45
Figura 21: Descripción general de las muestras de agujas de pino y hojas de árboles, Madrid 2021	48
Figura 22: Ubicación de las muestras de agujas de pino carrasco- <i>Pinus Halepensis</i> , Madrid -2021	49
Figura 23: Resultados de la suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) en agujas de pino	52
Figura 24: Escala indicativa TW para suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCBs) en árboles de hoja perenne	52
Figura 25: Escala indicativa TW para suma de dioxinas (PCDD/F) en árboles	53

de hoja perenne	
Figura 26: Escala indicativa TW para los dl-PCBs en árboles de hoja perenne en Europa 2019-2021	53
Figura 27: ¿Hay relación entre la muralla de bolsas blancas y las dioxinas de los pinos carrascos cercanos a la incineradora? Biomonitorio 2021	54
Figura 28: Ubicación de <i>Cupressus arizonica</i> y resultados del análisis de dioxinas Madrid 2021	55
Figura 29: Dioxina (PCDD/F) en hojas de <i>Ulmus minor</i> , Madrid 2021	56
Figura 30: PAH en agujas de pino, Madrid 2021	58
Figura 31: PAH en <i>Cupressus arizonica</i> , Madrid, 2021	59
Figura 32: Estudio comparativo entre Madrid Salud y este estudio de TW	60
Figura 33: Escala indicativa de biomatrices PAH CALUX TW y data PAH TW 2017-2021	60
Figura 34: PFAS en agujas de <i>Pinus halepensis</i> , Madrid 2021	61
Figura 35: PFAS en <i>Cupressus arizonica</i> , Madrid 2021	61
Figura 36: Escala indicativa TW de PFAS in varias biomatrices	62
Figura 37: Ubicación de las muestras de musgos, Madrid 2021	65
Figura 38: Ubicaciones de referencia de los musgos, Madrid 2021	66

Figura 39: Suma de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) en musgos usando DR CALUX, Madrid 2021	67
Figura 40: Escala indicativa de TW para PCDD/F/dl-PCB en musgos usando DR CALUX, Madrid 2021	67
Figura 41: Dioxinas (PCDD/F) en musgos, Madrid 2021	68
Figura 42: Escala indicativa TW para PCDD/F en musgos, España 2021	68
Figura 43: Resultados de dl-PCB en musgos, Madrid, España	69
Figura 44: Escala indicativa para dl-PCB en musgos, Madrid	69
Figura 45 Informe comparativo, Madrid Salud	70
Figura 46: Conclusiones del biomonitoreo, Madrid - 2021	73

TABLAS	PÁGINA
Tabla 1: Factor de Potencia Relativa (RPF) de 12 PFAS expresado en equivalencia de PFOAy (RIVM, Zeilmaker 2018)	31
Tabla 2: Descripción general de la ubicación de las muestras de agujas de pinos y hojas de árboles, Madrid 2021	47
Tabla 3: Resultados DR CALUX, PAH CALUX, PFAS (FITC-T4) en vegetación, Madrid 2021	51
Tabla 4: Resultados de los análisis de dioxinas en agujas de pino, Madrid 2021	51

Tabla 5: Resultados de dioxinas en <i>Cupressus arizonica</i> , Madrid 2021	55
Tabla 6: Resultados de análisis de <i>Ulmus minor</i> , Madrid 2021	56
Tabla 7: Resultados de dioxinas (PCDD/F/dl-PCB) en musgos usando DR CALUX, 2021	70



To find out more, please visit

www.zerowasteurope.eu