

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	iv
1 Introducción	1
1.1 Importancia de las dioxinas, furanos y bifenilos policlorados	1
1.2 Vías de exposición	3
1.3 Antecedentes	4
1.3.1 Marco normativo sobre niveles de PCDD/F y PCB	7
2 Hipótesis de trabajo	10
2.1 Hipótesis de trabajo	10
3 Objetivos	11
3.1 Objetivo general	11
3.2 Objetivos específicos	11
4 Materiales y métodos	12
4.1 Área de estudio y criterios para la selección de sitios de muestreo	12
4.2 Protocolos de muestreo	16
4.3 Diseño del muestreo	16
4.4 Variables analizadas	19
4.5 Metodología analítica	20
4.6 Análisis de datos	20
4.7 Actividades	22
5 Resultados	22
5.1 Contenido graso	22
5.2 Contenido de PCDD/F y PCB del tipo dioxinas en EQT, y PCB marcadores	22
5.3 Contenidos en masa	29
5.4 Análisis de componentes principales (ACP)	39
5.4.1 Congéneres de PCDD en masa en los quince sitios	39
5.4.2 Congéneres de PCDD en masa en los sitios exceptuando el dato PM1	40
5.4.3 Congéneres de PCDF en masa en los quince sitios	42
5.4.4 Congéneres de PCDF en masa en los sitios exceptuando el sitio PM1	43
5.4.5 Congéneres de PCB tipo dioxinas en masa en los quince sitios	44
5.4.6 Congéneres de PCB marcadores en los quince sitios	46
5.5 Análisis de grupos	48
5.5.1 Congéneres de PCDD en masa en los quince sitios	48
5.5.2 Congéneres de PCDD en masa en los sitios excepto dato PM1	49
5.5.3 Congéneres de PCDF en masa en los quince sitios	50
5.5.4 Congéneres de PCDF en masa en los sitios excepto sitio PM1	51
5.5.5 Congéneres de PCB del tipo dioxinas, en masa en los quince sitios	52
5.5.6 Congéneres de PCB marcadores en los quince sitios	53
5.6 Análisis estadístico	54
6 Discusión	56
7 Conclusiones	64
8 Referencias bibliográficas	66

ÍNDICE DE TABLAS y FIGURAS

Tabla 1- Factores Equivalente de Toxicidad Internacionales (I - FET) y de la Organización Mundial de la Salud (OMS - FET) para PCDD, PCDF, PCB del tipo dioxinas	3
Tabla 2- Niveles de COP en huevos de gallinas criadas cerca de dos plantas de clinker en Minas, año 2005 (IPEN), límites de PCDD/F vigentes en 2005 (DOCE, Reglamento CE N° 2375/2001), límites en estudio en 2005 (SANCO 0072, 2004, Revisión 3), límite vigente en 2005 para PCB marcadores (DOCE, Directiva CE 1999/449), límites actuales (DOUE, Reglamento CE N°1881/2006)	6
Tabla 3- Niveles límite de la Unión Europea para huevos de gallinas	8
Tabla 4- Umbrales de intervención de la Unión Europea para huevos de gallinas	8
Tabla 5- Esquema de muestreo	16
Tabla 6- Identificación de muestras, zona de procedencia, distancia a fuentes de interés, en km	17
Tabla 7- Límites de detección para cada congénere en ng / kg de grasa	20
Tabla 8- Contenido de ng EQT / kg grasa en cada sitio, límites inferiores y superiores	22
Tabla 9- Contenido de PCB marcadores en cada sitio, ng / g grasa	23
Tabla 10- Mínimo, máximo, media, mediana y desviación estándar para compuestos del tipo dioxinas en ng EQT OMS/ kg grasa y PCB marcadores en ng / g de grasa, en el total de sitios	24
Tabla 11- Mínimo, máximo, media, mediana y desviación estándar para compuestos del tipo dioxinas en ng EQT OMS/ kg grasa y PCB marcadores en ng / g de grasa, en cada zona	24
Tabla 12 - % en EQT para PCB del tipo dioxinas, respecto al total de EQT, No Detectables = 0	27
Tabla 13 - % en EQT para los congéneres de PCDD/F respecto al total de EQT de PCDD/F, en cada sitio, con ND = 0	28

Tabla 14- % en EQT para congéneres de PCB del tipo dioxinas, respecto al total de PCB del tipo dioxinas, con ND=0.....	29
Tabla 15 - Contenido en masa de cada congénere, PCDD/F, PCB marcadores, PCB tipo dioxinas y PCB totales, ND=0.....	30
Tabla 16 - Mínimo, máximo, media, mediana y desviación estándar, para compuestos del tipo dioxinas en ng/kg grasa, PCB marcadores y PCB totales ng / g grasa, en el total de 15 sitios.....	31
Tabla 17 - Mínimo, máximo, media y mediana para ng/g grasa para PCDD, PCDF, PCB tipo dioxinas, PCB marcadores y PCB totales en cada zona.....	31
Tabla 18 - Niveles Porcentuales de PCB marcadores y del tipo dioxinas en ng/ g de grasa, referidos al contenido total de PCB 209 congéneres.....	32
Tabla 19 - % en masa de congéneres individuales de PCDD/F, en cada sitio analizado, con ND=0.....	33
Tabla 20 - % en masa para congéneres de PCB tipo dioxinas en cada sitio, ND = 0.....	34
Tabla 21 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes.....	39
Tabla 22 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes.....	40
Tabla 23 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes.....	42
Tabla 24 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes.....	43
Tabla 25 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes.....	45
Tabla 26 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes.....	46
Tabla 27 – Resultados del test de normalidad y homogeneidad de varianzas ((*) datos transformados log, W = estadístico de Shapiro Wilk, ns: diferencias no significativas, ds: diferencias significativas- p < 0,05).....	54
Tabla 28 – Resultados del Análisis de Varianza (estadístico F y componentes de varianza expresados en porcentaje, ns: diferencias no significativas, ds: diferencias significativas- p < 0,05).....	54
Tabla 29 - Resultado del test de Tukey, ng PCDF/kg de grasa (valores encima de la diagonal: probabilidad p, valores por debajo de la diagonal: estadístico Q, ds: diferencias significativas).....	55
Tabla 30 - Resultados del test de Kruskal Wallis.....	55
Tabla 31- Orden de predominancia en masa, de congéneres PCDD/F en cada muestra, con ND =0 (celdas en gris corresponden a congéneres no detectados).....	83
Tabla 32- Orden de predominancia de congéneres PCDD/F en cada muestra, con ND =0, en I-EQT (celdas en gris corresponden a congéneres no detectados).....	85
Figura 1 - Posibles fuentes de aporte de contaminantes.....	4
Figura 2 – Mapa de Uruguay.....	17
Figura 3 – Mapa de sitios muestreados en Minas, viento predominante del SW.....	18
Figura 4 – Mapa de sitios muestreados en Treinta y Tres.....	18
Figura 5 - Diagrama de cajas, compuestos del tipo dioxinas en ng EQT/kg grasa, en las tres zonas. (Para cada zona, la caja representa los cuartiles 25 a 75 %, la línea dentro de la caja corresponde a la mediana, con estrellas se representan valores extremos, y el círculo los fuera de rango típico. El mínimo y máximo son las líneas cortas horizontales).	25
Figura 6 - Diagrama de cajas, compuestos del tipo dioxinas en ng EQT/kg grasa, en las tres zonas, excepto dato anómalo en zona piloto.....	25
Figura 7 - Diagrama de cajas, ng PCB marcadores / g grasa, en las tres zonas.....	26
Figura 8 - Diagrama de cajas, ng PCB marcadores /g grasa, en las tres zonas, exceptuando dato anómalo en zona piloto.....	26
Figura 9 - Aporte porcentual de EQT PCDD, PCDF y PCB al total de EQT, N D = LD. El total de ng EQT/kg grasa se incluye sobre cada barra.....	27
Figura 10 - Contenido porcentual en masa de PCDF respecto al total de PCDD/F.....	34
Figura 11 - Contenido porcentual en masa de congéneres PCB del tipo dioxinas en el total de PCB del tipo dioxinas., en los quince sitios analizados.....	35
Figura 12 - Aporte porcentual masa de PCDD, PCDF y PCB al total de compuestos del tipo dioxinas.....	35
Figura 13 – (a) (b) Contenido en masa por zona, de congéneres de PCDD/F según contenido de cloro, media y desviación estándar. Tetra clorados: 2 congéneres; Penta clorados.: 3 congéneres; Hexa clorados: 7 congéneres; Hepta clorados: 3 congéneres, Octa clorados : 2 congéneres.....	36
Figura 14 - Contenidos en masa por zona de congéneres de PCB tipo dioxinas según contenido de cloro, media y desviación estándar. Tetra clorados: 2. congéneres; Penta clorados: 5 congéneres; Hexa clorados: 4 congéneres; Hepta clorados: 1 congénere.....	36
Figura 15 – (a) (b) Contenidos en masa por zona de congéneres PCB marcadores según contenido de cloro, media y desviación estándar. Tri clorados: 1 congénere, Tetra clorados: 1. congénere, Penta clorados: 2 congéneres, Hexa clorados: 2 congéneres, Hepta clorados: 1 congénere.....	37
Figura 16 – (a) (b) (c) (d) Contenido en masa por sitio en cada zona, de congéneres de PCDD/F según el contenido de cloro.....	38
Figura 17 – Aporte de cada congénere de dioxina y sitios a los componentes principales 1 y 2.....	39
Figura 18 – Aporte de cada congénere de dioxina y sitios a los componentes principales 1 y 2.....	41
Figura 19 – Aporte de cada congénere de furano y sitios a los componentes principales 1 y 2.....	42
Figura 20 – Aporte de cada congénere de furano y sitios a los componentes principales 1 y 2.....	44
Figura 21 – Aporte de cada congénere de PCB tipo dioxinas y sitios a los componentes principales 1 y 2.....	45
Figura 22 – Aporte de cada congénere de PCB marcador y sitios a los componentes principales 1 y 2.....	47
Figura 23 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de dioxinas (Coeficiente cofenético 0,98).....	48
Figura 24 – Resultado del UPGMA para congéneres de dioxinas en función de sitios (Coeficiente cofenético 0,86).....	48
Figura 25 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de dioxinas excepto sitio PM1 (Coeficiente cofenético: 0,98).....	49

Figura 26 – Resultado del UPGMA para congéneres de dioxinas en función de sitios, excepto dato PM1 (Coeficiente cofenético: 0,88).....	49
Figura 27 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de furanos (Coeficiente cofenético: 0,84)	50
Figura 28 – Resultado del UPGMA para congéneres de furanos en función de sitios (Coeficiente cofenético:0,65)	50
Figura 29 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de furanos (Coeficiente cofenético: 0,85)	51
Figura 30 – Resultado del UPGMA para congéneres de furanos en función de sitios (Coeficiente cofenético 0,78)	51
Figura 31 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de PCB tipo dioxinas (Coeficiente cofenético 0,74)	52
Figura 32 – Resultado del UPGMA para congéneres de PCB tipo dioxinas en función de sitios (Coeficiente cofenético 0,9055).....	52
Figura 33 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de PCB marcadores (Coeficiente cofenético 0,87)	53
Figura 34 – Resultado del UPGMA para congéneres de PCB marcadores en función de sitios (Coeficiente cofenético 0,98).....	53

INDICE DE ANEXOS

Anexo 1 - Evolución de la legislación europea sobre PCCC/F y PCB en alimentos.	74
Anexo 2- Formulario de relevamiento para muestreo de huevos	77
Anexo 3 - Protocolos de muestreo	78
Anexo 4 - Características de los sitios muestreados	80
Anexo 5- Actividades y Presupuesto	82
Anexo 6 - Tabla 31	83
Anexo 7 – Tabla 32	85

RESUMEN

El principal objetivo de este estudio, ejecutado en febrero de 2009, fue determinar si los niveles ambientales de dioxinas (PCDD), furanos (PCDF) y bifenilos policlorados (PCB) están afectados por la presencia de plantas productoras de clinker, utilizando como indicador, huevos de gallinas de campo. Para esto fue necesario además conocer los niveles de estos contaminantes en huevos de gallinas criadas en zonas denominadas blanco, no influenciadas por actividades industriales. En este tipo de cría, la principal ingesta son los organismos y partículas del suelo, por lo que sus huevos constituyen un indicador de contaminación del suelo.

El diseño del muestreo contempló en total tres zonas, una de ellas denominada zona piloto en la ciudad de Minas, Departamento de Lavalleja, próxima a plantas de “clinker”, proceso considerado como potencial emisor de éstos contaminantes, seleccionando su ubicación según los vientos predominantes provenientes de las plantas. Las dos zonas restantes son zonas blanco, una está próxima a la ciudad de Minas y la otra en la zona rural del departamento de Treinta y Tres en paraje el Yerbalito.

En cada zona se muestrearon cinco sitios, para cada sitio la muestra se compone de un pool de seis huevos, con lo que se tiene un total de quince datos, cinco para cada zona.

Los resultados mostraron, para las condiciones en que se ejecutó el estudio, que las medias del total de los datos de PCDD/F y de compuestos del tipo dioxinas (PCDD/F + PCB del tipo dioxinas), fueron respectivamente, 4,5 ng EQT OMS/ kg grasa (pg/g) (rango 0,8 a 22,6), y 5,3 ng EQT/ kg grasa (rango 1,4 a 25,5). En la zona piloto las medias fueron 5,8 (rango 0,78 a 22,6) y 2,2 ng EQT/ kg grasa (rango 1,35 a 25,46), y para las zonas blanco, en Minas de 1,8 (rango 0,9 a 2,8) y 2,2 (rango 1,6 a 3,1); y en Treinta y Tres 6,0 (rango 4,2 a 9,2) y 6,4 (rango 4,4 a 9,4) ng EQT/ kg grasa, respectivamente.

Considerando los datos individuales en cada zona para las diferentes familias de compuestos, en la zona piloto se detectó en un sitio un valor elevado, 25,5 ng EQT / kg de grasa, superando ampliamente el nivel de referencia de la normativa europea tanto para PCDD/F como para PCDD/F + PCB del tipo dioxinas. Del análisis estadístico resultó un dato anómalo, y no se correspondió con la tendencia encontrada en la zona. Los restantes cuatro sitios próximos a las cementeras estuvieron por debajo de ambos valores de referencia y fueron comparables o inferiores a los encontrados en las zonas blanco.

En la zona blanco de Minas, todos los valores estuvieron por debajo de los valores de referencia. Sin embargo, en la zona blanco de Treinta y Tres, los cinco datos superan el valor de referencia para PCDD/F y tres de ellos superaron también el de PCDD/F + PCB del tipo dioxinas, los que podrían estar asociados a prácticas de quema de residuos, esparcido de cenizas en el terreno, y / o uso de plaguicidas clorados.

Para los compuestos PCB marcadores, la media del total de los datos fue de 4,0 ng / g grasa (rango 1,0 a 20,2). En la zona piloto la media fue 6,5 ng / g grasa (rango 1,0 a 20,2), y para las zonas blanco fueron 1,7 en Minas (rango 1,0 a 2,3); y 3,4 (rango 1,0 a 8,9) en Treinta y Tres. Para esta familia de compuestos, en ninguna de las tres zonas se superó el nivel de referencia de la normativa europea.

No se encontraron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las tres zonas analizadas para PCB marcadores ni para los compuestos del tipo dioxinas. Sin embargo, el dato anómalo en la zona piloto de Minas requiere que se realicen estudios complementarios.

Dados los niveles obtenidos en las zonas denominadas blanco, se concluyó que los niveles de EQT de compuestos del tipo dioxinas y PCB marcadores, utilizando como matriz indicadora los huevos de gallinas criadas a campo, no están afectados por la presencia de las plantas de clinker.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia de las dioxinas, furanos y bifenilos policlorados

Las dibenzo *para*-dioxinas cloradas (dioxinas, PCDD) y los dibenzofuranos policlorados (furanos, PCDF) constituyen dos familias de compuestos integradas por 75 y 135 congéneres respectivamente. Se generan en forma no intencional en una variedad de procesos que se pueden agrupar según las siguientes cuatro clases (PNUMA Productos Químicos, 2005): 1) procesos químicos vinculados a la producción de algunos compuestos clorados, y a la producción de pasta de celulosa blanqueada con cloro elemental, 2) algunos procesos térmicos y de combustión tanto en condiciones no controladas como controladas, incluida la incineración de residuos, la combustión de combustibles y el procesamiento térmico de metales, 3) procesos biológicos que pueden generar dioxinas y furanos a partir de precursores del tipo pentaclorofenol y 4) reservorios como suelos y sedimentos contaminados, o vertederos de residuos que pudieran contener o generar dioxinas y furanos. Estos compuestos se encuentran en todo el planeta, algunos estudios evidencian su presencia previo a la revolución industrial, con incrementos de sus niveles en el ambiente a partir de las primeras décadas del siglo XX (Cleverly et al, 2000).

Se han reconocido que del total de 210 dioxinas y furanos (PCDD/F), 17 congéneres poseen elevada toxicidad y la exposición del hombre a ellos puede producir entre otras afectaciones, lesiones cutáneas, inmunotoxicidad, alteraciones reproductivas y teratogenicidad, alteraciones hepáticas, anomalías del sistema endocrino y nervioso (WHO, 1998). La 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8 tetraclorodibenzo *para*-dioxina) es considerada carcinogénica para humanos (Grupo 1) por la IARC (International Agency for Research on Cancer), (IPCS EHC 88, 1989; PNUMA, 2005).

Los bifenilos policlorados (PCB) son otra familia de compuestos integrada por 209 congéneres. Han sido sintetizados principalmente para ser utilizados en equipamientos eléctricos debido a sus propiedades fisicoquímicas que le confieren gran estabilidad química, biológica y térmica (IPCS EHC 140, 1993; PNUMA, 2005). Las mezclas comerciales de PCB, que difieren en el grado de cloración, poseen dibenzofuranos policlorados como contaminantes, lo que contribuye a su toxicidad. Además de haber sido sintetizados con fines industriales, los PCB se generan en forma no intencional a través de los mismos procesos que generan dioxinas y furanos (UNEP Chemical, Convenio de Estocolmo, 2001). Los bifenilos policlorados han sido clasificados por la IARC como probables carcinogénicos para humanos (Group 2A), (IARC, 1987).

Dentro de los PCB se distinguen dos grupos, los denominados PCB marcadores y los PCB similares a dioxinas. Estos se diferencian en el mecanismo por el cual ejercen toxicidad.

Al grupo de PCBs llamados “dioxinas tipo PCB” lo forman 12 congéneres y son: a) los congéneres de PCB sin ningún átomo de cloro en posición *orto* (congéneres *no-orto*:PCB 77, 81, 126, y 169), y tienen configuración coplanar; b) los congéneres con un átomo de cloro en posición *orto* (congéneres *mono orto*:PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 y 189 (aunque presentan leve ángulo de giro, su configuración puede considerarse como coplanar).

Por su estructura y configuración espacial, las dioxinas, furanos y PCB del tipo dioxinas se ligan al receptor Ah en las células, presentando el mismo perfil de toxicidad (Van den Berg et al, 1998; WHO, 1998). La fuerza de la unión entre el contaminante y el receptor Ah, se relaciona con la habilidad de inducir la transcripción del ADN. Como estas tres familias de compuestos actúan a través del mismo mecanismo, se les han asignado factores equivalentes de toxicidad (FET) referidos a la 2,3,7,8 tetracloro dibenzo p-dioxina que corresponde al congénere más tóxico de las tres familias (Kutz Frederick et al, 1990; Van den Berg et al, 1998). El producto entre la concentración de un congénere y su FET da como resultado los equivalentes de toxicidad (EQT) correspondientes al congénere en una mezcla determinada.

Se emplean dos tipos de FET, los FET Internacionales establecidos por la NATO (North Atlantic Treaty Organization) - CCSM (Committee on the Challenges of Modern Society) en 1988, y los FET revisados por la OMS en 1997 (Van den Berg et al, 1998). La normativa de referencia sobre niveles de compuestos del tipo dioxinas en alimentos, utiliza los FET OMS 1998 (DOUE Reglamento N° 199/2006).

En 2005 la OMS hizo la última revisión de los FET, los cambios incorporados generan una leve disminución en los EQT totales con una disminución entre el 10 y 25 % para la mayoría de los alimentos de consumo humano (Van den Berg et al, 2006).

Han sido identificados otros grupos de compuestos a los que se les podrían asignar FET, como lo son dibenzo *para* dioxinas y dibenzo furanos polibromados, naftalenos polihalogenados, bifenilos polibromados, para los que no existe información suficiente sobre exposición humana (Van den Berg et al, 2006; WHO, 2005).

Tabla 1- Factores Equivalente de Toxicidad Internacionales (I - FET) y de la Organización Mundial de la Salud (OMS - FET) para PCDD, PCDF, PCB del tipo dioxinas.

Grupo		Congéneres	I - FET	OMS – FET 1998	OMS – FET 2005
PCDD		2,3,7,8-TCDD	1	1	1
		1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1	1
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01
	OCDD	0.001	0.0001	0.0003	
PCDF		2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.03
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	0.3
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01
	OCDF	0.001	0.0001	0.0003	
PCB del tipo dioxinas	<i>no orto</i>	3,3',4,4'-TeCB (PCB 77)	-	0,0001	0,0001
		3,4,4',5'-TeCB (PCB 81)	-	0,0001	0,0003
		3,3',4,4',5'-PeCB (PCB 126)	-	0,1	0,1
		3,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 169)	-	0,01	0,03
	<i>mono orto</i>	2,3,3',4,4',5'-PeCB (PCB 105)	-	0,0001	0,0003
		2,3,4,4',5'-PeCB (PCB 114)	-	0,0005	0,0003
		2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 118)	-	0,0001	0,0003
		2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 123)	-	0,0001	0,0003
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 156)	-	0,0005	0,0003
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 157)	-	0,0005	0,0003
		2,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 167)	-	0,00001	0,0003
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (PCB 189)	-	0,0001	0,0003

Existe otro grupo de PCB, que no ejercen los efectos toxicológicos vía unión al receptor Ah. Sin embargo están asociados con un amplio espectro de respuestas tóxicas que incluyen efectos en el desarrollo, inmuno y neuro toxicidad, disrupción endocrina y promoción de tumores. Estos últimos han sido evaluados por IPCS (International Programme on Chemical Safety), encontrando que los PCB en alimentos, tejidos humanos y en el ambiente presentan un patrón diferente al de las mezclas comerciales de PCB. Los llamados indicadores o marcadores de PCB (7 congéneres 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180) se detectaron en esos medios usando técnicas analíticas de rápida aplicación y están siendo utilizados como indicadores del contenido total de PCB en biota, alimentos y tejidos humanos (PNUMA-FMAM, 2000).

1.2 Vías de exposición

Las tres familias de compuestos, considerados contaminantes orgánicos persistentes (COP), tienden a bioacumularse encontrándose en niveles traza en alimentos grasos como la leche, los huevos y las carnes (FAO-OMS, 2002; EFSA, 2005). Varios países han realizado estudios sobre la ingesta de estos contaminantes (Srogi, 2008). Para el hombre, los alimentos de origen animal son la principal vía de exposición con más del 90% del aporte, el porcentaje restante se debe a inhalación, absorción

cutánea e ingesta de suelo contaminado (US EPA, 1992; WHO, 1998; Food Safety Authority of Ireland, 2004).

En este estudio, la vía que interesa evaluar es la emisión al aire ya que constituye el aspecto ambiental más relevante en las plantas productoras de clinker¹. Los contaminantes emitidos al aire se transfieren al agua, la vegetación y al suelo, siendo éste último el principal receptor. Las propiedades de los contaminantes orgánicos persistentes hacen que en general, el suelo tienda a acumularlos (PNUMA -FMAM, 2000; EFSA, 2005) constituyendo una buena matriz para detectar su presencia y son los huevos de gallinas de campo, un buen indicador de contaminación del suelo que posee estos contaminantes (Petreas et al., 1991; Schuler et. al, 1997; Chang et al., 1989).

El agua y la vegetación a la que puedan acceder como alimento son otra posible fuente de contaminación para las gallinas, sin embargo se supondrá no significativa frente al aporte que pueda provenir del suelo y los organismos presentes en él (Chang et al., 1989; Schuler et al., 1997; Lovett et al., 1998; Kijlstra, 2004).

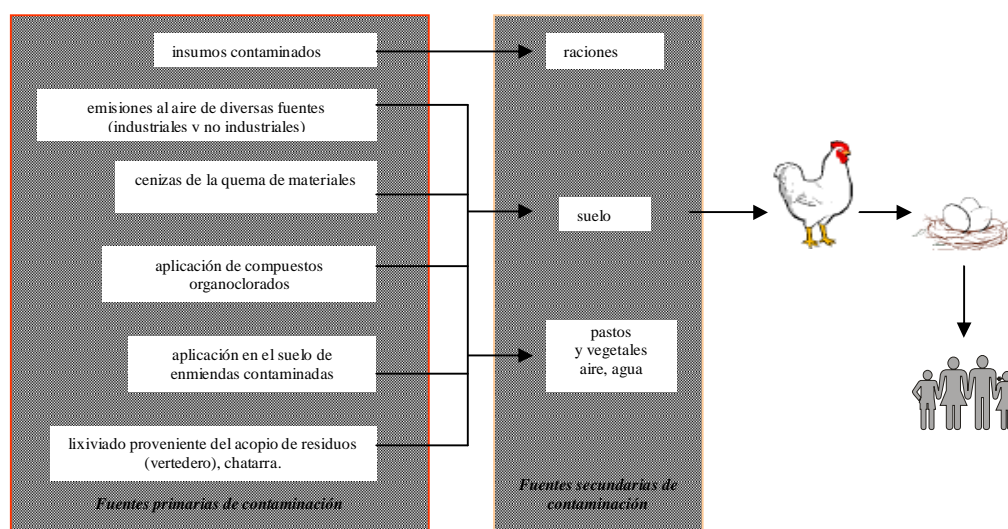


Figura 1 - Posibles fuentes de aporte de contaminantes

1.3 Antecedentes

El estado del conocimiento respecto a la toxicidad que presentan las dioxinas (PCDD), los furanos (PCDF) y los bifenilos policlorados (PCB), tanto para el hombre como para el ambiente, ha hecho que la comunidad internacional destine recursos para analizar y evaluar el riesgo al que está

¹ Clinker: es el material granulado producto de la sinterización de piedra caliza, en hornos a elevada temperatura.

expuesta la población implementando medidas para reducir la exposición (UNEP Chemicals, 2001; UNEP Chemicals, 2004; PNUMA-Productos Químicos, 2005).

Por su elevada persistencia, afinidad por los lípidos y su característica de semivolatilidad, éstos compuestos organoclorados poseen la capacidad de trasladarse largas distancias y bioacumularse siendo encontrados inclusive en zonas del planeta donde no se ha desarrollado actividad humana.

Dado que los alimentos de origen animal constituyen la principal vía de exposición, se han establecido niveles máximos admitidos, tanto en alimentos para humanos como en los destinados a alimentación animal (Directivas y Reglamentos DOUE DOCE; WHO, 1998).

Estas tres familias de compuestos constituyen parte de los contaminantes orgánicos persistentes (COP)² objeto del Convenio de Estocolmo y Uruguay como país parte del mismo, elaboró el Plan Nacional para su Implementación (MVOTMA, 2006).

El presente estudio, ejecutado en el ámbito de la Dirección Nacional de Medio Ambiente, aborda éstos temas proporcionando un antecedente para estudios posteriores referentes a dioxinas, furanos y PCB en Uruguay. Para el muestreo de huevos de gallinas camperas, se seleccionaron una zona piloto y dos zonas blanco. La zona piloto está cercana a plantas productoras de clinker, fuentes potenciales emisoras de estos contaminantes (PCDD/F :Cleverly et al, 1997; UNEP Chemicals, 2001; PNUMA-Productos Químicos, 2005; Abad et al, 2005). En general, el suelo tiende a acumular éste tipo de contaminantes constituyendo una buena matriz para detectar su presencia (Traag et al, 2002, PNUMA Productos Químicos -FMAM, 2000). Los huevos de aves, por su contenido graso también tienden a acumularlos (Fürst et al., 1993; UNEP Chemicals, 2004), siendo los de gallinas de campo, por sus hábitos alimenticios y no migratorios, un buen indicador de contaminación del suelo a escala local con contaminantes orgánicos persistentes. Asimismo, es una matriz de interés dado que se destina a consumo humano.

En Uruguay no hay estudios sistemáticos que evalúen el grado de exposición a éstos contaminantes y en particular en alimentos y raciones, ni sus niveles en matrices ambientales, no existiendo, para parte de ellos, capacidad analítica a nivel nacional (DINAMA, 2005). En el país se encuentra en etapa de investigación una técnica de reducido costo basada en inmunoensayos, llevada adelante por investigadores nacionales, con potencialidad de ser utilizada como método de “screening”³ para la determinación de dioxinas y furanos (Trindade et al., 2008).

Por tanto, el abordaje de ésta temática es complejo dadas las características que presentan estos compuestos, que son originados por múltiples fuentes siendo clave el desarrollo de un correcto diseño del muestreo para las determinaciones analíticas.

² Los contaminantes orgánicos persistentes tienen propiedades tóxicas, son resistentes a la degradación, se bioacumulan y son transportados por el aire, el agua y las especies migratorias a través de las fronteras internacionales y depositados lejos del lugar de su liberación, acumulándose en ecosistemas terrestres y acuáticos

³ Método de barrido de bajo costo utilizado para priorizar muestras a analizar por el método convencional.

Para Uruguay se dispone del estudio realizado a comienzos del año 2005 por International POPs Elimination Network (IPEN, 2005; IPEN, REDES-AT, RAPAL, 2005). En dicha oportunidad, en diecisiete países se realizaron muestreos de huevos de gallinas criadas a campo en proximidades de fuentes potencialmente emisoras de dioxinas y furanos. Uruguay es uno de los países en que se implementó el muestreo para el análisis de PCDD/F, PCB marcadores, PCB del tipo dioxinas y HCB (hexaclorobenceno), el muestreo lo realizó REDES-AT y RAPAL. Los PCB del tipo dioxinas son los que presentaron valores superiores a los máximos manejados por la Unión Europea, los que se encontraban a nivel de propuesta en la fecha de realizado el trabajo (SANCO 0072, 2004) (tabla 2).

Tabla 2: Niveles de COP en huevos de gallinas criadas cerca de dos plantas de clinker en Minas, año 2005 (IPEN), límites de PCDD/F vigentes en 2005 (DOCE, Reglamento CE N° 2375/2001), límites en estudio en 2005 (SANCO 0072, 2004, Revisión 3), límite vigente en 2005 para PCB marcadores (DOCE, Directiva CE 1999/449), límites actuales (DOUE, Reglamento CE N°1881/2006).

	Nivel medido 2005	Límite vigente en 2005	Límite en estudio en 2005	Límite actual
PCDD/Fs WHO-EQT (pg/g)	2,18	3	3	3,0
PCBs WHO-EQT (pg/g)	3,75	-	3	-
Total WHO-EQT (pg/g)	5,93	-	6 (en caso de tomar límites según tipo de cría: 5 para cría convencional y 7-8 para cría a campo)	6,0
	Nivel medido 2005		Límite vigente en 2005	Límite actual
PCB (7 congéneres), (ng/g)	29,00		200	200

Del total de países en los que se hizo el muestreo a iniciativa de IPEN, sólo en Uruguay se implementó próximo a fuentes dedicadas exclusivamente a la producción de clinker. El muestreo y acondicionamiento de la muestra fueron diferentes a la de este estudio. En el de IPEN, se recolectaron un total de 16 huevos de cuatro sitios de cría en la zona piloto de Minas, fueron hervidos y enviados al laboratorio en Republica Checa. Para el análisis se homogenizó el contenido de 6 huevos, obteniéndose un único dato para la zona de estudio (IPEN).

Por otro lado, a nivel internacional se vienen llevando a cabo una serie de estudios en alimentos cuyo objetivo principal es la determinación de niveles de base y su seguimiento para conocer la exposición de la población a estos contaminantes a través de la dieta, e implementar acciones para reducirla (DOUE, Recomendación 2006/88; Directiva 704/2004; Recomendación 2006/794).

Determinar los niveles de exposición a PCDD/F y PCB que presenta una población local por ingesta de huevos o el riesgo que ello implica, requiere estudios mas exhaustivos que los planteados

en este trabajo (Llobet et al, 2002, Alcock et al, 1998; Van Overmeire et al, 2009; Turrio Baldassarri et al, 2009).

De estudios que se han desarrollado específicamente en huevos, resulta que el contenido de contaminantes está vinculado al tipo de cría al que se somete a las gallinas (lo que determina su alimentación), el acceso a alimentos del suelo conducen a un incremento de la concentración en huevos (Fürst et al., 1993).

1.3.1 Marco normativo sobre niveles de PCDD/F y PCB

Productos de alimentación humana y animal

En referencia a niveles en alimentos, la Unión Europea tiene un importante grado de avance.

Ante casos de contaminación de alimentos debido al empleo de piensos contaminados (Ferrario et al; 2000; Torres et al, 2008), se establecieron en primera instancia niveles de dioxinas, furanos y PCB marcadores. Posteriormente se han ido revisando los niveles máximos admisibles y aumentando la lista de alimentos considerados tanto para consumo humano como animal.

La evolución en la normativa europea se detalla en el Anexo 1.

Niveles de dioxinas, furanos y PCB en huevos de gallinas:

Como se mencionó, se tomaron los niveles de referencia de la Unión Europea. En las primeras reglamentaciones se consideraban niveles máximos para dioxinas y furanos, en la última actualización (DOUE Reglamento CE N° 1881/2006) se incorporaron los PCB del tipo dioxinas. También manejan umbrales de intervención destinados a la reducción de éstos contaminantes en los alimentos (DOUE Recomendación de la Comisión N° 2006/88).

La Comisión Europea ha recomendado realizar determinaciones de PCB en materiales destinados a alimentación con el fin de aportar información a la toma de decisiones sobre niveles de referencia. Específicamente señalan que dado que los datos disponibles indican que los huevos de gallinas camperas contienen niveles más elevados de dioxinas que los huevos de las gallinas criadas en batería, es necesario tomar medidas para garantizar la reducción de los niveles en ellos, y han ido previendo períodos de transición para la aplicación de los niveles a huevos de gallinas camperas (DOUE, Reglamento CE N0 2375/2001, DOUE, Directiva 684/2004).

Tabla 3- Niveles límite de la Unión Europea para huevos de gallinas

Parámetro	Norma	Nivel	Comentario
Dioxinas y furanos	Reglamento 1881/2006	3,0 pg EQT OMS /g grasa	Nivel máximo
Dioxinas y furanos + PCB del tipo dioxinas	Reglamento 1881/2006	6,0 pg EQT OMS /g grasa	Nivel máximo
PCB marcadores (sum 7) PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.	Decisión 1999/551	200 ng PCB/g grasa	Nivel máximo (para huevos, carnes frescas de aves de corral, de porcino, de vacunos, y sus productos derivados)
PCB marcadores (sum 6). PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180.	Borrador (4/juli/2008)	50 ng PCB/g grasa	Nivel máximo para huevos. Se mantienen los niveles para dioxinas y furanos.

Tabla 4- Umbrales de intervención de la Unión Europea para huevos de gallinas

Parámetro	Referencia	Nivel
Dioxinas y furanos	Recomendación de la Comisión 2006/88	2,0 pg EQT OMS /g grasa
PCB del tipo dioxinas	Recomendación de la Comisión 2006/88	2,0 pg EQT OMS /g grasa

Los valores de referencia: los valores son aplicables a huevos y ovoproductos definidos según el Anexo I del Reglamento CE 853/ 2004 en el que se establecen normas específicas de higiene de los alimentos de origen animal, además la Unión Europea tiene normativa específica sobre contenido de estos contaminantes en alimentos destinados a alimentación animal, por lo que los estándares en los diferentes tipos de alimentos se han ido ajustando en base a controles y reducción en los niveles de contaminación. Estudios científicos han demostrado que los niveles de estos contaminantes en huevos de gallinas criadas a campo no cumplen la norma europea (Traag et al, 2002, Van Overmerie et al., 2009).

Para **insumos y alimentos destinados a consumo animal**, se han establecido contenidos máximos y niveles de intervención de PCDD/F y PCDD/F + PCB del tipo dioxinas (DOUE Directiva 2006/13).

Niveles en Suelo

Para la matriz suelo, la Unión Europea aún no ha llegado a un acuerdo sobre los niveles a establecer (European Commission, 2005). Los diferentes países tienen niveles de referencia que presentan variaciones importantes dependiendo del país y del uso del suelo. Para un suelo donde se crían animales para el consumo, debería adoptarse los límites más restrictivos. Los niveles manejados a

nivel internacional están en el orden de 0,1 – 10 µg EQT/kg para PCDD/F, 0,002 – 2,5 mg/kg para PCB⁴ (European Comisión, 2005, Pág. 256 a 261).

Canadá tiene para suelos de diferentes tipo de uso, el valor guía para PCDD/F de 4 ng EQT/kg, y desde 1991 como criterio de calidad de suelo 10 y 1000 ng EQT/kg para uso agrícola y residencial respectivamente (CCME, 2002). Para PCB totales los valores guía son en uso agrícola 0,5 mg/kg, uso residencial 1,3 mg/kg, y para uso industrial y comercial 33 mg/kg; mientras que como criterio de calidad desde 1991 se utilizan 0,5, 5 y 50 mg/kg, respectivamente para los usos mencionados (CCME 1999).

⁴ no especifica congéneres.

2 HIPÓTESIS DE TRABAJO

2.1 Hipótesis de trabajo

Como hipótesis de trabajo se plantea que los huevos de gallinas criadas a campo en Minas, en la zona de influencia de plantas productoras de clinker potencialmente emisoras de dioxinas, furanos y bifenilos policlorados, poseen niveles de estos contaminantes superiores a los presentes en otras dos zonas consideradas blanco (no influenciadas por estas fuentes industriales).

Las preguntas a responder son las siguientes:

1. ¿Qué niveles de PCDD/F, PCB del tipo dioxinas y PCB marcadores tienen los huevos de gallinas criadas a campo en la ciudad de Minas próximo a plantas productoras de clinker, y como resultan respecto a los de las zonas blanco, y a los niveles de normativa de la Unión Europea?
2. ¿Puede identificarse la fuente de contaminación?

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

- a) Determinar si las plantas productoras de clinker generan niveles ambientales de PCDD/F y PCB mayores que los niveles en zonas blanco, empleando huevos de gallinas criadas a campo, como matriz monitora de dichos contaminantes.

3.2 Objetivos específicos

- a) Comparar los resultados con niveles obtenidos en estudios similares a nivel internacional.
- b) Contribuir con datos de los niveles de estos contaminantes a nivel país.
- c) Proponer una línea de continuidad para determinar el origen de la/s posible/s fuente/s de contaminación, en base a los resultados obtenidos en los huevos.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Área de estudio y criterios para la selección de sitios de muestreo

La zona seleccionada como piloto está en la ciudad de Minas, Departamento de Lavalleja, en la que se llevó a cabo el único antecedente sobre el tema a nivel nacional. En ella existen dos plantas productoras de clinker, una procesa en dos hornos por vía húmeda que datan de los años 1956 y 1963 (www.ancap.com.uy), la segunda opera un horno vía seca desde el año 1997 (www.cemartigas.com.uy).

El estudio anterior desarrollado por IPEN generó una serie de interrogantes sobre los resultados obtenidos. En este sentido, se espera que éste proyecto pueda arrojar nuevos elementos a la discusión incrementando el número de muestras y considerando zonas blanco en el diseño del muestreo.

Los sitios muestreados en la zona piloto se seleccionaron de tal modo que están influenciados principalmente por las plantas productoras de clinker y las actividades domésticas, para lo que se utilizó tanto información sobre fuentes industriales potencialmente contaminantes, como de vientos predominantes en la zona.

Como zonas blanco de actividades industriales, se seleccionaron dos, una próxima a la ciudad de Minas, con actividades domésticas y menor influencia de las plantas productoras de clinker, según el régimen de vientos en la zona. Este blanco se utilizó para obtener información sobre si los niveles de PCDD/F y PCB en los huevos, están vinculados a las actividades no industriales y a la topografía serrana de la zona. La segunda zona blanco está en el departamento de Treinta y Tres, paraje Yermalito, en un lugar sin fuentes industriales potencialmente emisoras y con escasa densidad de población, donde se prevé que comience a operar próximamente una planta productora de clinker.

En resumen, el total de zonas de las que se tomaron muestras es tres: 1) Zona piloto: corresponde a la ubicada próxima a fuentes industriales potencialmente emisoras (hornos de clinker) sitas en la ciudad de Minas, en dirección aguas arriba de las plumas de gases, provenientes del SW (suroeste); 2) Zona blanco Lavalleja: en la ciudad de Minas y con menor influencia de fuentes emisoras de origen industrial; 3) Zona blanco fuera de Lavalleja: ubicada en una zona sin fuentes emisoras de origen industrial, en Paraje Yermalito departamento de Treinta y Tres, sitio previsto para la operación de una nueva planta de producción de clinker.

Existen algunas variables que condicionan la aptitud de las zonas para el muestreo y otras que condicionan la aptitud de los sitios en cada una de ellas. Para el cumplimiento del objetivo del estudio y la correcta interpretación de los resultados, estas variables deben mantenerse bajo control.

La aptitud de la zona depende de la presencia pasada y actual de fuentes potencialmente emisoras de PCDD/F y PCB, la dinámica de los vientos, y la existencia de sitios donde se críen gallinas camperas. Por ello, previamente se relevó información sobre: 1) la existencia de fuentes, según las identificadas en el Instrumental Normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos (UNEP Chemicals, 2001; PNUMA, 2005) y 2) la dinámica de los vientos en la zona piloto. Se verificó que la zona piloto está influenciada en lo mínimo por actividades o fuentes emisoras industriales distintas de las plantas de clinker y de las domésticas.

En la zona seleccionada como blanco en Minas no hay influencia significativa de fuentes industriales, en función de la información disponible sobre la dinámica de los vientos en la zona piloto. Los datos se tomaron de la estación meteorológica ubicada en la planta de la CUCPSA que aunque no son de larga data, se consideran representativos ya que coinciden con la información aportada por los lugareños. La aplicación de un modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos se descartó por la complejidad de la zona según sus características topográficas y escasos datos meteorológicos disponibles.

En la zona blanco de Treinta y Tres no hay fuentes industriales potencialmente emisoras de PCDD/F y PCB, la densidad de población es baja, con escasas viviendas.

Además de la presencia de fuentes emisoras y la dinámica de los vientos, existen otras variables que pueden influir en el contenido de contaminantes en los huevos, que deben ser controladas para la evaluación de los resultados. La información necesaria sobre estas variables se recogió en un formulario de relevamiento, adjunto en Anexo 2, previo a la selección de los sitios en cada zona:

- a) Uso agrícola en la zona y los posibles plaguicidas empleados: existen en el mercado varios productos de uso agrícola que pueden estar contaminados con dioxinas y furanos afectando los niveles de estos contaminantes en el suelo, aunque su uso haya sido pasado (Weber et al, 2008; Holt et al, 2009), por lo que la información sobre su uso se recogió en el formulario de relevamiento, en caso de informarse el uso pasado o actual de organoclorados, se descarta el sitio.
- b) Fuentes de calefacción y cocina, quema de residuos, destino de las cenizas: principalmente en zonas rurales el uso de combustibles para calefacción y cocina, y la quema de residuos a cielo abierto pueden constituir una fuente de contaminación del suelo tanto por las cenizas volantes como las de fondo, que incluso en algunos casos se utilizan como fertilizantes en las quintas (Wyrzykowska et al, 2009). Previo al relevamiento se consideraba no apto un sitio en caso de quema de residuos domésticos a cielo abierto, o de volcado de cenizas en el suelo, sin embargo dado lo común de una o ambas practicas, no se descartaron los sitios en que se realizan, y se registró para la interpretación de los resultados. Se verificó que en ninguna de

las zonas se realizara quema intensiva de residuos agrícolas, especialmente en la zona de Treinta y Tres, dada la relevancia que tiene la actividad arrocera en el Departamento.

- c) Fuentes de variación estacionales: pueden deberse a variaciones en el patrón de descarga de contaminantes al ambiente, variaciones en su deposición, presencia de cobertura vegetal, o a cambios en el metabolismo de la gallina (Van Overmeire et al, 2009; UNEP Chemicals, 2004). También la época del año afecta los niveles de estos contaminantes en las matrices en que están presentes, se da una mayor volatilidad en temporada de mayor temperatura (Cleverly et al, 2004; CSIC, 2004). Asimismo, con mayor cantidad de horas de sol, las gallinas están expuestas al suelo durante más tiempo.

Esta fuente de variación estacional se controló al realizar el muestreo en un tiempo acotado (máximo de dos días de duración), y además en una fecha cercana a la que se realizó el estudio IPEN, para mejorar la confiabilidad en la comparación de los datos (ambos ejecutados en verano, enero y febrero).

- d) Edad del animal: Tlustos C. et al (2004), adjudicó a la mayor edad de las gallinas, los niveles elevados de contaminantes encontrados en sus huevos. En otro estudio, Pirard et al (2004), no concluyó sobre la influencia de la edad de las gallinas, considerando que una de las muestras de huevos eran de animales de hasta 7 años. Ante la posibilidad de que sea una variable que afecte los resultados, se trató de acotar la edad de las gallinas a un rango establecido, hasta los 3 años, en uno de los sitios las gallinas tienen aproximadamente hasta 3 años y medio.
- e) Tipo de alimentación (organismos y partículas del suelo, raciones): Para controlar la variación que pueda proporcionar el suministro de raciones, se seleccionaron los sitios donde las gallinas obtienen su alimentación principalmente del suelo dado que la contaminación en él, es la que interesa evaluar.
- f) Área disponible para pastoreo de las gallinas: Pirard et al (2004) y Van Overmeire et al (2009), no encontraron influencia del área disponible por gallina sobre el contenido de contaminantes en huevos, sin embargo Shuler et al (1997), señala que para sitios ocupados por un número elevado de gallinas, la disponibilidad de organismos en el suelo se reduce lo que conduciría a una reducción en la ingesta de contaminantes. Al respecto, no se consideraron sitios aptos para el muestreo aquellos en los que existe sobrepoblación de gallinas según el área disponible. De todos modos los lugares donde esto ocurría, las gallinas permanecían encerradas gran parte del día por lo que fueron descartados previamente dada la baja accesibilidad de los animales al suelo del lugar.
- g) Tiempo que hace que las gallinas están en el sitio: es necesario que el tiempo sea el suficiente para que el nivel de contaminantes en los huevos, sea consecuencia de las condiciones del sitio actual de morada. En un estudio en condiciones controladas, se concluye que en 30 días

se alcanza el estado estacionario en el contenido de PCDD/F en huevos de gallinas (Petreas et al, 1991). En este estudio se consideró apto el sitio en el que las gallinas ponedoras hace más de 60 días que habitan en él.

- h) Aplicación de enmiendas o relleno en el terreno: para descartar que los niveles de contaminantes en los huevos se deban al acceso a materiales traídos de otros sitios, se relevó información al respecto. Asimismo, características del suelo como erosionabilidad y pendiente, pueden provocar que en eventos de lluvias copiosas, se de el arrastre de materiales contaminados hacia zonas bajas (Wolz et al, 2008). Se considera que los sitios muestreados no presentan características que los destaquen como posible receptores o desde los cuales se puedan arrastrar materiales por arrastre pluvial.

Para identificar y seleccionar los sitios de muestreo según las consideraciones anteriores, resultaron clave las salidas de campo, y los aportes de los técnicos de las Intendencias Municipales de Lavalleja y Treinta y Tres.

En primera instancia se relevaron los posibles sitios a ser muestreados, que cumplieron con las siguientes condiciones: 1) estar ubicado en la zona de interés para cada caso; 2) tener gallinas criadas a campo, que pasan la mayor parte del día sueltas pastoreando en el predio y cuya alimentación provenga principalmente del suelo, con un máximo de dos aportes diarios de ración o maíz; 3) tener disponibilidad de seis huevos puestos, como máximo en los tres últimos días.

Durante el relevamiento se presentaron las siguientes dificultades: 1) en Minas fueron pocos los sitios donde se mantienen a las gallinas sueltas durante el día, en la mayoría de los casos las sueltan en la tarde poco antes de anochecer ya sea por pérdida de los animales o quejas de los vecinos por invasión de predios linderos; 2) la escasez de sitios aptos en la zona piloto, que permitan abarcar la zona de influencia de ambas cementeras; 3) en los centros poblados, existen un número significativo de talleres mecánicos o emprendimientos similares que hacen descartar a los sitios de cría muy próximos a ellos; 4) en general las cenizas de la quema de leña para calefacción y cocina, se dispone en terreno o en la quinta. Asimismo la quema de residuos en el predio es práctica común, principalmente en los lugares mas apartados de las ciudades donde se tienen gallinas sueltas durante el día; 5) las gallinas que se crían tienen edades en un amplio rango, son de varias razas y mezclas entre si, aunque en los estudios realizados no se concluye sobre la raza de las gallinas, en un estudio controlado se utilizaron gallinas de la misma raza y edad (Petreas et al, 1991).

Estas dificultades llevaron a que tanto la quema de residuos como la disposición de cenizas en el predio, no se consideraran criterios excluyentes para la selección del sitio, como se mencionara anteriormente, registrándose cuando se utilizan estas prácticas. Asimismo, el bajo o elevado número

de gallinas en cada sitio no se consideró una limitante, siempre que no hubiera sobrepoblación, y los huevos provengan de más de una gallina. Esto último se determinó, conociendo el número de huevos puestos por día.

4.2 Protocolos de muestreo

Los protocolos de muestreo de huevos, ración y suelo, se adjuntan en el Anexo 3.

4.3 Diseño del muestreo

El muestreo se diseñó de modo que permite responder las siguientes interrogantes:

- ¿Los huevos de gallinas camperas criadas en la ciudad de Minas en la zona de influencia de las cementeras, poseen niveles superiores de PCDD/F y PCB, respecto a otras dos zonas en las que la cría a campo no se encuentra influenciada por fuentes industriales potencialmente generadoras de estos contaminantes?
- ¿Se puede proponer la causa de la posible contaminación en los huevos o establecer una línea de continuidad en la investigación?

Tabla 5- Esquema de muestreo

Zona Piloto Minas					Zona blanco Minas					Zona blanco Treinta y Tres				
S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5
Pool ₁	Pool ₂	Pool ₃	Pool ₄	Pool ₅	Pool ₁	Pool ₂	Pool ₃	Pool ₄	Pool ₅	Pool ₁	Pool ₂	Pool ₃	Pool ₄	Pool ₅

S₁, S₂, S₃, S₄, S₅: Sitios de muestreo.

Se denominó sitio a aquel en el que los huevos son de gallinas que frecuentan el mismo espacio.

Cada unidad muestral estuvo integrada por un “pool” de seis huevos de cada sitio, el análisis del pool tiene ventajas y desventajas. La desventaja es que valores extremos en muestras simples (1 huevo) afectan la concentración en el pool sin ser detectados. Sin embargo, para los objetivos del estudio, el empleo de “pool” fue relevante dada la necesidad de lograr mayor representatividad del sitio y cantidad de contaminante en la muestra, además de reducir los costos analíticos. El pool integrado por seis huevos, con una masa aproximada de 300 gramos, permitió obtener la cantidad de muestra necesaria según los requerimientos del laboratorio que realizó los análisis, y para conservar una contramuestra.

El número de sitios (N) a muestrear (gallineros) para cada tipo de situación (zona) estuvo limitado tanto por el costo de los análisis como la disponibilidad de sitios de cría de gallinas a campo en las condiciones requeridas. Se tomaron muestras en cinco sitios para cada situación (Cochran et al, 1957). La tabla 6 contiene la distancia entre cada sitio muestreado y las plantas cementeras.

Tabla 6- Identificación de muestras, zona de procedencia, distancia a fuentes de interés, en km.

Zona	ID de muestra	CUCPSA	ANCAP	CIMSA (aun no operativa)
Piloto Minas	PM1	1,9	2,7	-
	PM2	0,6	1,8	-
	PM3	1,8	4,1	-
	PM4	2,7	1,4	-
	PM5	2,3	3,4	-
Blanco Minas	BM1	5,3	5,8	-
	BM2	5,0	5,4	-
	BM3	5,1	5,2	-
	BM4	4,1	4,7	-
	BM5	6,9	7,5	-
Blanco Treinta y Tres	BTT1	-	-	3,3
	BTT2	-	-	1,5
	BTT3	-	-	1,7
	BTT4	-	-	2,6
	BTT5	-	-	1,8



Figura 2 – Mapa de Uruguay.

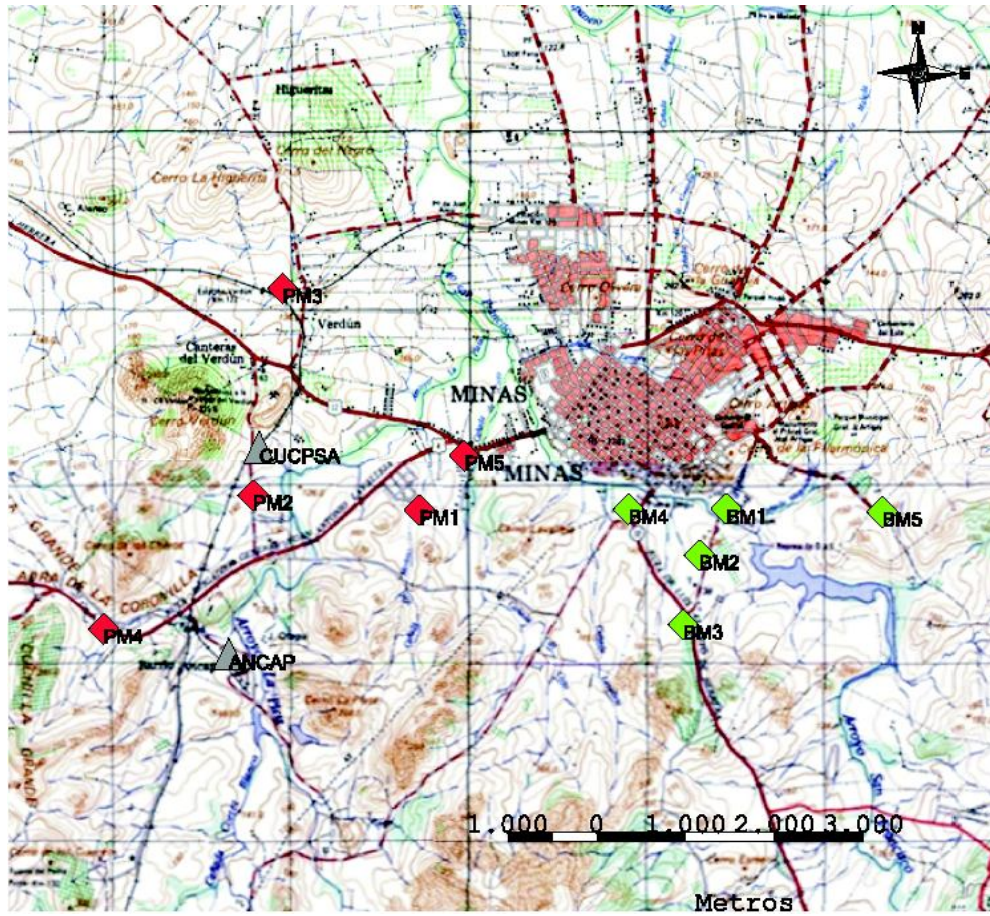


Figura 3 – Mapa de sitios muestreados en Minas, viento predominante del SW.

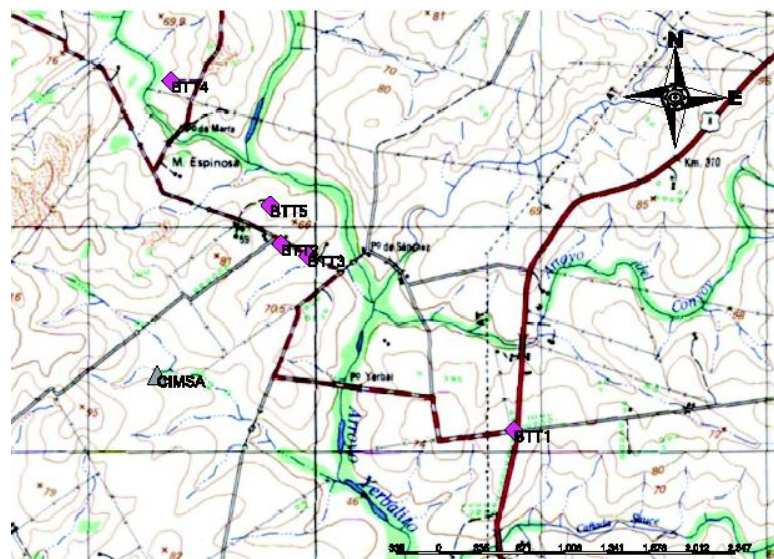


Figura 4 – Mapa de sitios muestreados en Treinta y Tres.

4.4 Variables analizadas.

El diseño del muestreo fue tal que la zona piloto estuvo influenciada principalmente por los hornos productores de clinker como fuentes industriales potencialmente emisoras, siendo las emisiones al aire por chimenea, la principal vía de liberación de contaminantes. Estos pueden depositarse en el suelo de la zona de influencia (Lorber et al, 1993).

Las gallinas criadas a campo se alimentan principalmente de los organismos y partículas presentes en el suelo, y en general alguna vez al día se les proporciona algún tipo de ración la que también puede ser una fuente de aporte de éstos contaminantes. De este modo, para los objetivos del estudio, las matrices que resultan clave son además de los huevos de gallinas, el suelo y el alimento que se suministre. Por ello para la zona piloto, en forma simultánea al muestreo de huevos, se muestrearon en cada sitio, suelo y maíz, único alimento que se suministra en la zona.

A nivel nacional se carece de capacidad analítica para la determinación de PCDD/F y PCB del tipo dioxinas, para PCB marcadores no están ajustadas las técnicas para algunas de las matrices de interés, por lo que todos los análisis se realizaron en el exterior, en el laboratorio Pacific Rim Laboratories Inc. de Canadá, acreditado por el Standard Council of Canada en ISO 17025, para huevos, alimentos, y suelo (<http://www.pacificrimlabs.com/dioxin.html>). Éste indicó las cantidades de muestras a enviar para su análisis y las condiciones de envío, registrando la cadena de custodia. La gestión del empaque estuvo a cargo del Laboratorio Tecnológico del Uruguay.

Las variables analizadas son el contenido de 17 congéneres de dioxinas y furanos 2,3,7,8 sustituidos, los doce congéneres de PCB del tipo dioxinas y siete congéneres de PCB marcadores. Adicionalmente, el laboratorio informó el contenido total de los 209 congéneres de PCB.

Los contenidos de contaminantes se expresaron en base al contenido graso de la muestra. Los contaminantes del tipo dioxinas (dioxinas, furanos y bifenilos policlorados) se expresan en equivalente de toxicidad de la OMS (OMS EQT).

Dos tipos de resultados son los que se pueden informar, los denominados límite inferior (“lowerbound”), y el límite superior (“upperbound”). En el límite inferior se consideraron los congéneres no detectados (ND) como cero, en el límite superior se asignaron a los congéneres ND un valor igual a su límite de detección (LD).

La comparación con los niveles de referencia de la normativa europea requiere que se utilicen los límites superiores (DOUE, Reglamento EC 1883/2006). Con esto se evita que debido a la no detección de congéneres, por la sensibilidad de la metodología analítica que se utilice, se asuman concentraciones inferiores a las posibles.

4.5 Metodología analítica.

Los Métodos de referencia para el análisis fueron EPA 1613b para PCDD-F, y EPA 1668a para PCB, por medio de HRGC/HRMS (High Resolution GC / Mass Spectrometry). Las muestras de huevos se enviaron a menos de -10°C , y se conservaron a menos de -20°C . Las contramuestras de huevos, las de suelo y maíz permanecen congeladas en freezer.

Los porcentajes de recuperación estuvieron acorde a los requeridos por los métodos analíticos, 1613b para dioxinas y 1668a para PCB.

Tabla 7- Límites de detección para cada congénere en ng / kg de grasa.

congéneres PCDD	
2,3,7,8-TCDD	0,05 - 0,07
1,2,3,7,8-PeCDD	0,07 - 0,2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1 - 0,2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1 - 0,2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1 - 0,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,2 - 0,5
OCDD	0,3 - 1,3

congéneres PCDF	
2,3,7,8-TCDF	0,05 - 0,06
1,2,3,7,8-PeCDF	0,07 - 0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,07 - 0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1 - 0,2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1 - 0,2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1 - 0,2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1 - 0,2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,2 - 0,6
OCDF	0,3 - 1,03

congéneres PCB no-orto-substituidos	
3,4,4',5'-TeCB (PCB 81)	1
3,3',4,4'-TeCB (PCB 77)	1
2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 123)	1
2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 118)	1
2,3,4,4',5'-PeCB (PCB 114)	1
2,3,3',4,4'-PeCB (PCB 105)	1
3,3',4,4',5'-PeCB (PCB 126)	1
2,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 167)	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 156)	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 157)	1
3,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 169)	1
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (PCB 189)	1

congéneres PCB orto-substituidos	
3,4',5'-TrCB (PCB-28)	3
2,2',5,5'-TeCB (PCB-52)	3
2,2',4,5,5'-PeCB (PCB-101)	3
2,2',4,5,5'-PeCB (PCB-118)	1
2,2',4,4',5,5'-HxCB (PCB-153)	3
2,2',3,4,4',5'-HxCB (PCB-138)	3
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (PCB-180)	3

4.6 Análisis de datos.

Al contenido en masa de congéneres de las diferentes familias de compuestos se les aplicó el método de ordenación de Análisis de Componentes Principales (ACP) mediante la matriz de correlaciones, y el método de clasificación Análisis de Grupos, para el que se usó el coeficiente de correlación de Pearson (r) y el algoritmo UPGMA (unweighed pair group mean average) que es el

que causa menor distorsión cuando se construyen los grupos (Sneath y Sokal, 1973). Con la transposición de la matriz de datos en el Análisis de Grupos, se analizaron agrupaciones de variables y de sitios por separado. Para cada familia de compuestos (variables) en un mismo gráfico se representaron las variables originales en función de los componentes principales, y los valores de estos componentes para cada sitio muestreado.

Para que los datos sean más comparables, en el ACP y en el Análisis de Grupos, se aplicó transformación $\ln X + 1$.

En el ACP para seleccionar la cantidad de componentes principales se utilizaron como criterios: 1) el valor de corte de Jolliffe de la matriz de correlaciones, considerando no significativo el aporte de los componentes con valores de corte inferiores a dicho valor (Hammer et al, 2001), y 2) la pertinencia de incorporar un componente principal más, en función de la varianza acumulada que se gana y la complejidad de la interpretación que ocasiona (Plá, 1986).

Para comparar los niveles obtenidos de contaminantes en las tres zonas, se analizó si existen diferencias significativas entre ellos, asumiendo un nivel de confianza del 95%. Los datos se procesaron con los programas estadísticos Past (Hammer et al, 2000) (versión 1.94) y SIGMAPLOT (versión 10.0). Dado que en los distintos sitios muestreados se tiene un efecto aleatorio no controlado, se aplicó el modelo de ANVA de Tipo II (Sokal y Rohlf, 1995), que tiene como requisitos distribución normal y homogeneidad de varianzas. Para probar normalidad se utilizó el test de Shapiro Wilk, y para probar homogeneidad de varianzas, el test de Levene (Sokal y Rohlf, 1995). Cuando no se cumplieron las hipótesis de normalidad y homogeneidad de varianza con los datos transformados, se aplicó el test no paramétrico de Kruskal-Wallis que no requiere supuestos de distribución (Sokal y Rohlf, 1995).

Para los casos en que el ANVA diera diferencias significativas, se utilizó el test a posteriori de Tukey para saber entre que zonas existen tales diferencias significativas.

En los casos en que al aplicar el test de Kruskal-Wallis se obtuviera diferencias significativas, se usó el test a posteriori de Mann Whitney corregido por el criterio de Bonferroni (Sokal y Rohlf, 1995).

El modelo tipo II de Análisis de Varianza (ANVA) permite analizar: 1) variabilidad entre las zonas y 2) variabilidad dentro de las zonas. Además, este modelo, permite optimizar el esfuerzo de muestreo en los diferentes niveles, de acuerdo a la variabilidad en los valores de contaminantes que se detecten para las distintas zonas y sitios seleccionados, pero no es el objetivo de este trabajo. Para el ANVA tipo II se calcularon las componentes de varianza entre zonas S_A y dentro de zonas S , y se expresaron en porcentajes

4.7 Actividades

Las actividades a realizadas se incluyen en el Anexo 5.

5 RESULTADOS.

5.1 Contenido graso

El contenido de % de grasa en las muestras, para la totalidad de los sitios, presentó una distribución normal y homogeneidad de varianzas. El ANVA, para un nivel de confianza del 95%, no mostró diferencias significativas entre las zonas ($p < 0,05$). La media fue 13,5 %, el rango de (9,9 a 18,5) %, la desviación estándar 2,578 y la mediana 13,6 %.

5.2 Contenido de PCDD/F y PCB del tipo dioxinas en EQT, y PCB marcadores.

Tabla 8- Contenido de ng EQT / kg grasa en cada sitio, límites inferiores y superiores.

Zona	muestra	PCDD		PCDF		total PCDD/F		d-l PCB		Total PCDD/F + PCB	
		límite inferior	límite superior	límite inferior	límite superior	límite inferior	límite superior	límite inferior	límite superior	límite inferior	límite superior
Piloto Minas	PM1	12,51	12,51	10,09	10,10	22,6	22,6	2,86	2,86	25,5	25,5
	PM2	0,49	0,62	2,15	2,17	2,6	2,8	2,09	2,10	4,7	4,9
	PM3	0,24	0,33	0,85	0,88	1,1	1,2	0,03	0,15	1,1	1,4
	PM4	0,22	0,36	1,17	1,20	1,4	1,6	0,09	0,20	1,5	1,8
	PM5	0,20	0,34	0,37	0,43	0,6	0,8	1,39	1,39	2,0	2,2
Blanco Minas	BM1	0,05	0,20	1,47	1,51	1,5	1,7	0,32	0,33	1,8	2,0
	BM2	0,05	0,22	2,08	2,10	2,1	2,3	0,11	0,21	2,3	2,5
	BM3	0,02	0,17	0,63	0,69	0,7	0,9	1,00	1,00	1,7	1,9
	BM4	0,04	0,20	1,20	1,25	1,2	1,4	0,05	0,16	1,3	1,6
	BM5	0,16	0,33	2,42	2,45	2,6	2,8	0,17	0,27	2,7	3,0
Blanco TT	BTT1	2,74	2,81	2,94	2,98	5,7	5,8	0,41	0,42	6,1	6,2
	BTT2	0,83	1,02	5,44	5,45	6,3	6,5	0,13	0,23	6,4	6,7
	BTT3	0,04	0,21	4,00	4,00	4,0	4,2	0,07	0,18	4,1	4,4
	BTT4	0,63	0,92	8,26	8,28	8,9	9,2	0,11	0,21	9,0	9,4
	BTT5	0,14	0,31	4,11	4,12	4,2	4,4	0,82	0,83	5,1	5,3
Niveles máximos de referencia							3,0	-	-	-	6,0
Umbral de intervención							2,0	-	2,0	-	-

La consideración de límites superiores no hizo cambiar la categoría de ninguno de los sitios; todos los sitios que superaron los niveles máximos de referencia o los umbrales de intervención, lo hicieron considerando los límites superiores e inferiores.

En la **zona piloto** una de las muestras, la PM1, superó los niveles de referencia para PCDD/F y de la suma de PCDD/F y PCB del tipo dioxinas (d-l PCB). Constituyó la muestra de mayor contenido en el total de los quince sitios muestreados. Sobre los umbrales de intervención, en esta zona, además de la PM1, otra muestra supera los niveles para PCDD/F y para PCB del tipo dioxinas.

En la **zona blanco de Minas** ninguno de los sitios muestreados superaron los valores de referencia para PCDD/F ni para la suma de PCDD/F y PCB del tipo dioxinas, y dos sitios superaron el nivel de intervención para PCDD/F.

En la **zona blanco de Treinta y Tres**, todos los sitios muestreados superaron el valor guía de PCDD/F (por lo tanto también el de intervención), y tres de ellos superaron el valor para la suma de PCDD/F y PCB del tipo dioxinas. Ninguno superó el umbral de intervención para PCB del tipo dioxinas, tabla 8.

Tabla 9- Contenido de PCB marcadores en cada sitio, ng / g grasa

Zona	muestra	PCB marcadores
piloto Minas	PM1	4
	PM2	20
	PM3	1
	PM4	3
	PM5	4
blanco Minas	BM1	2
	BM2	1
	BM3	2
	BM4	1
	BM5	2
blanco TT	BTT1	9
	BTT2	2
	BTT3	2
	BTT4	1
	BTT5	5
Nivel de referencia		200
Nivel de referencia en estudio, específico para huevos		50

Para **PCB marcadores**, ninguno de los sitios muestreados superó el valor de referencia de 200 ng/g de grasa, tampoco el valor que está a nivel de borrador en la normativa europea, específicamente para huevos de gallina, de 50 ng/g de grasa. Para este grupo de compuestos, la muestra con el mayor valor correspondió a un sitio en la zona piloto de Minas, con 20 ng/g de grasa (tabla 9).

Los congéneres PCB 153 y 138, ambos hexaclorados, son los que predominaron en doce de los quince sitios; en dos restantes el congénere 153 es el mayoritario y el 138 presenta valores similares al PCB 28 que estuvo en segundo lugar. En once de los quince sitios, los congéneres PCB 180 y PCB 118 son los que se encontraron en tercer y cuarto lugar en el contenido total de PCB marcadores (tabla 15).

Uno de los sitios de la zona blanco en Treinta y Tres, presentó un perfil diferente, siendo el PCB 28 el de mayor contenido superando en un orden de magnitud a los congéneres que le siguen, el 153 y el 138 (tabla 15).

El PCB 101 es el que se encontró en menor cantidad en todas las muestras, siendo no detectable en cuatro de ellas (tabla 15).

Tabla 10- Mínimo, máximo, media, mediana y desviación estándar para compuestos del tipo dioxinas en ng EQT OMS/ kg grasa y PCB marcadores en ng / g de grasa, en el total de sitios.

N	PCDD-F		PCB tipo dioxinas		ng EQT totales		PCB marcadores	
	15	14 (*)	15	14 (*)	15	14(*)	15	14(*)
Mínimo	0,78	0,78	0,15	0,15	1,35	1,35	1,0	1,0
Máximo	22,6	9,2	2,9	2,1	25,5	9,4	20,2	20,2
Media	4,5	3,3	0,70	0,55	5,3	3,8	4,0	3,9
Desv. Standard	5,542	2,49	0,82	0,58	6,1	2,4	4,9	5,1
Mediana	2,78	2,56	0,27	0,25	3,0	2,8	2,3	2,3

(*)se excluyó el dato anómalo de la zona piloto, muestra PM1.

Tabla 11- Mínimo, máximo, media, mediana y desviación estándar para compuestos del tipo dioxinas en ng EQT OMS/ kg grasa y PCB marcadores en ng / g de grasa, en cada zona.

ng EQT PCDD-F /kg de grasa	Zona Piloto Minas		Zona Blanco Minas	Zona Blanco Treinta y Tres
N	5	4(*)	5	5
Mínimo	0,78	0,78	0,86	4,22
Máximo	22,61	2,79	2,78	9,21
Suma	28,95	6,34	9,13	30,13
Media	5,79	1,59	1,83	6,03
Desv. Standard				
Mediana	1,56	1,39	1,71	5,79

Ng EQT PCB tipo dioxinas /kg de grasa	Zona Piloto Minas		Zona Blanco Minas	Zona Blanco Treinta y Tres
N	5	4(*)	5	5
Mínimo	0,146	0,146	0,165	0,185
Máximo	2,86	2,10	1,00	0,83
Suma	6,70	3,84	1,98	1,88
Media	1,34	0,96	0,40	0,38
Desv. Standard				
Mediana	1,39	0,80	0,27	0,23

ng EQT totales /kg de grasa	Zona Piloto Minas		Zona Blanco Minas	Zona Blanco Treinta y Tres
N	5	4 (*)	5	5
Mínimo	1,35	1,35	1,61	4,4
Máximo	25,46	4,89	3,05	9,42
Suma	35,63	10,17	11,1	32
Media	7,13	2,54	2,22	6,4
Desv. Standard	10,34	1,58	0,55	1,89
Mediana	2,17	1,97	2,04	6,21

ng PCB marcadores / g de grasa	Zona Piloto Minas		Zona Blanco Minas	Zona Blanco Treinta y Tres
N	5	4 (*)	5	
Mínimo	1,0	1,0	1,0	1,0
Máximo	20,2	20,2	2,3	8,9
Media	6,5	7,1	1,7	3,4
Desv. Standard	7,7	8,8	0,6	3,2
Mediana	4,0	3,7	1,8	2,3

(*)se excluyó el dato anómalo de la zona piloto, muestra PM1.

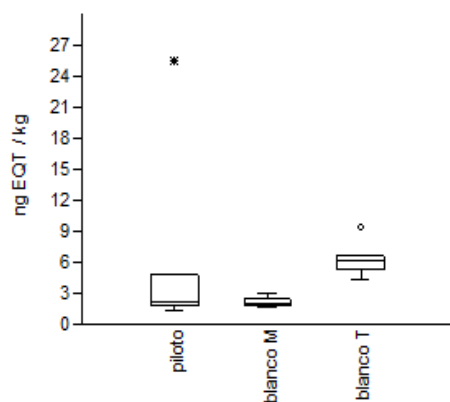


Figura 5 - Diagrama de cajas, compuestos del tipo dioxinas en ng EQT/kg grasa, en las tres zonas. (Para cada zona, la caja representa los cuartiles 25 a 75 %, la línea dentro de la caja corresponde a la mediana, con estrellas se representan valores extremos, y el círculo los fuera de rango típico. El mínimo y máximo son las líneas cortas horizontales).

En la zona piloto apareció un dato anómalo (“outlier”) superó más de tres veces la altura de la caja, y genera dispersión de los datos (figura 5). Este “outlier” se produjo principalmente por los aportes de ng EQT/ g grasa de la 1,2,3,7,8 PeCDD (7,5 ng EQT / g grasa), el 2,3,4,7,8 Pe CDF (5,3 ng EQT / g grasa), el PCB 126 (2,4 ng EQT / g grasa), la 2,3,7,8 TCDD (2,1 ng EQT / g grasa), y el 1,2,3,4,7,8 HxCDF (2,0 ng EQT / g grasa). Se rehizo el diagrama sin este dato anómalo (figura 6).

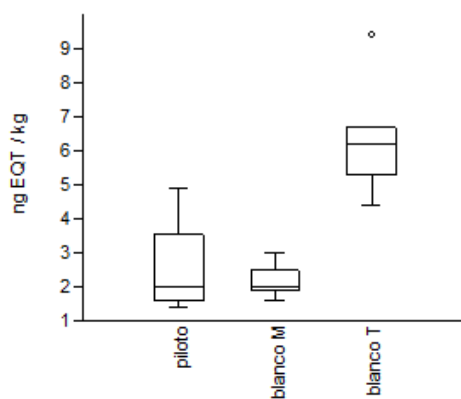


Figura 6 - Diagrama de cajas, compuestos del tipo dioxinas en ng EQT/kg grasa, en las tres zonas, excepto dato anómalo en zona piloto

Para PCB marcadores, también en la zona piloto apareció un dato anómalo, PM2, que superó más de tres veces la altura de la caja (figura 7), pero significativamente inferior al valor de referencia.

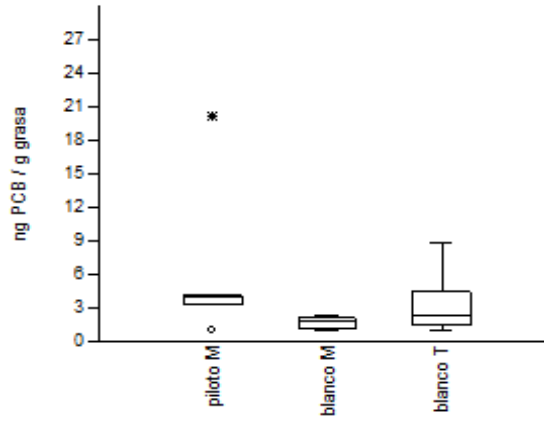


Figura 7 - Diagrama de cajas, ng PCB marcadores / g grasa, en las tres zonas

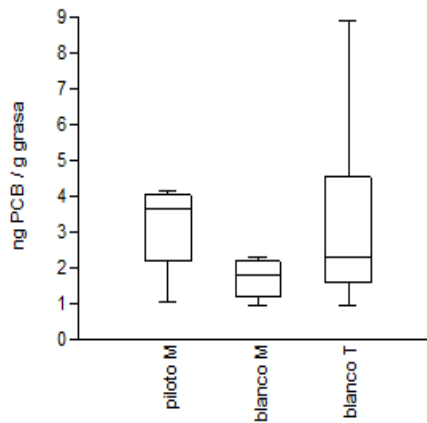


Figura 8 - Diagrama de cajas, ng PCB marcadores /g grasa, en las tres zonas, exceptuando dato anómalo en zona piloto

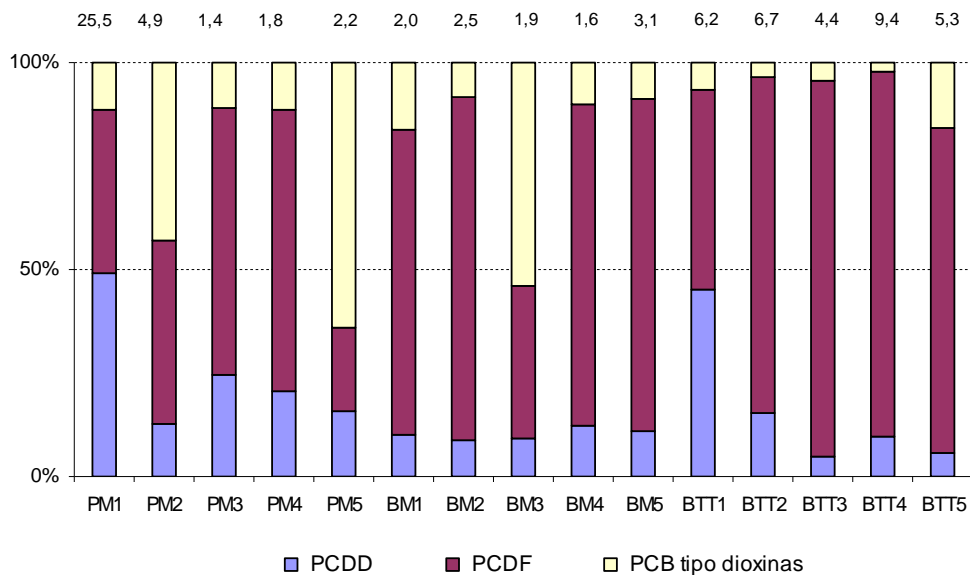


Figura 9 - Aporte porcentual de EQT PCDD, PCDF y PCB al total de EQT, N D = LD. El total de ng EQT/kg grasa se incluye sobre cada barra

Considerando los resultados en EQT con No Detectables (ND)=LD, en once sitios se obtuvieron porcentajes predominantes de PCDF, con excepción de dos sitios con bajos valores de EQT totales, donde predominaron los PCB del tipo dioxinas, y en dos sitios donde el contenido porcentual de PCDD y PCDF son similares (uno de ellos corresponde al de mayor contenido total de EQT) (figura 9).

Con los ND igual a cero, se tuvieron para ésta comparación resultados similares (tabla 12).

Tabla 12 - % en EQT para PCB del tipo dioxinas, respecto al total de EQT, No Detectables = 0.

	Piloto Minas					Blanco Minas					Blanco Treinta y Tres				
	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BTT1	BTT2	BTT3	BTT4	BTT5
PCDD/F (ng EQT/kg grasa)	22,6	2,6	1,1	1,4	0,6	1,5	2,1	0,7	1,2	2,6	5,7	6,3	4,0	8,9	4,2
PCB tipo dioxinas (ng EQT/kg grasa)	2,9	2,1	0,03	0,09	1,4	0,3	0,1	1,0	0,05	0,2	0,4	0,1	0,07	0,1	0,8
PCB tipo dioxinas (% de EQT del total de EQT)	11,2	44,2	3,1	6,0	70,9	17,4	4,9	60,6	4,2	6,2	6,7	2,1	1,8	1,2	16,3

En la zona piloto se obtuvieron valores variables en el contenido de PCB del tipo dioxinas expresados en EQT, con una media de 27 % y rango de 3 a 71 %. En la zona blanco de Minas, la media fue de 19% y rango de 4 a 61 %, y en el blanco de Treinta y Tres, la media resultó de 6 % y rango de 1 a 16 % (tabla 12).

Para PCDD/F, los aportes porcentuales de cada congénere no presentaron variaciones relevantes si se consideran los límites superiores o inferiores. Sin embargo para la familia de PCB del tipo dioxinas, dados los bajos niveles en que estos se encuentran en algunas de las muestras y sus diferentes FET, los resultados con ambos límites presentaron diferencias importantes. En muestras en las que no se detectó el PCB 126, si se considera el límite superior asumiendo su valor como su límite de detección, este PCB apareció como el de mayor aporte porcentual, debido a que tiene el FET más elevado en su familia. En una muestra en la que no se detectó, aportaría el 69 % de EQT provenientes de PCB. Por esto, para comparar los aportes de cada congénere, se consideraron los no detectados como cero (límites inferiores) (tablas 13 y 14).

Tabla 13 - % en EQT para los congéneres de PCDD/F respecto al total de EQT de PCDD/F, en cada sitio, con ND = 0.

Congéneres (% en EQT)	Piloto Minas					Blanco Minas					Blanco Treinta y Tres				
	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BTT1	BTT2	BTT3	BTT4	BTT5
2,3,7,8-TCDD	9,3	16,7	12,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9,5	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	33,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	38,7	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD	6,2	ND	ND	13,6	35,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,4	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10,8	ND	ND	2,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2	ND	6,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,6	ND	ND	ND	2,5	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,2	1,9	2,6	2,4	ND	3,5	2,5	3,2	2,9	2,7	ND	2,4	1,0	1,2	1,2
OCDD	ND	0,02	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	ND	0,03	ND	0,02	0,03	0,02	0,02
2,3,7,8-TCDF	3,5	9,5	12,8	17,9	47,3	19,1	23,8	24,5	8,1	9,3	6,0	6,4	5,4	5,6	7,1
1,2,3,7,8-PeCDF	3,3	6,1	1,4	6,1	ND	4,3	4,7	12,3	10,6	8,9	4,3	6,1	4,7	5,3	5,2
2,3,4,7,8-PeCDF	24,3	49,3	50,2	50,1	ND	72,3	51,4	ND	73,1	58,1	25,5	44,6	48,2	48,3	48,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8,8	5,3	ND	ND	ND	ND	9,3	44,5	ND	ND	15,5	12,7	20,0	19,1	20,5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,9	6,5	4,7	5,2	4,7	ND	ND	ND	ND	8,5	ND	7,5	7,7	ND	6,6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,9	ND	ND	ND	13,0	ND	ND	12,9	ND	ND	ND	7,0	5,7	4,8	6,8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,8	3,8	8,3	2,5	ND	ND	7,0	ND	ND	4,3	ND	ND	4,0	7,0	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,1	0,9	0,5	2,1	ND	0,9	0,9	2,5	5,1	3,1	ND	1,9	2,1	1,5	2,2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,3	ND	ND	1,4	0,4	0,5	1,1	1,2	ND
OCDF	ND	ND	ND	ND	0,08	ND	0,01	0,1	0,2	0,1	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03
TOTAL PCDD/F (ng EQT/kg grasa)	22,6	2,6	1,1	1,4	0,6	1,5	2,1	0,7	1,2	2,6	5,7	6,3	4,0	8,9	4,2

En once de las quince muestras, el 2,3,4,7,8-PeCDF fue el de mayor aporte porcentual. En dos sitios restantes es el que se encontró en segundo lugar, y primero la 1,2,3,7,8-PeCDD. En otros dos sitios no fue detectado el 2,3,4,7,8-PeCDF. El 2,3,7,8 TCDF y el 1,2,3,4,7,8 HxCDF aparecieron primeros uno en cada uno de los dos sitios restantes (tabla 13) .

En la zona blanco de Treinta y Tres tuvo un aporte importante en EQT, el 1,2,3,4,7,8-HxCDF, encontrándose en segundo lugar en cuatro de los sitios, y en el restante en tercer lugar (tabla 13).

En los EQT provenientes de PCB del tipo dioxinas, el congénere PCB 126 predominó en siete de los quince sitios, a la vez estos sitios son los que tuvieron mayor contenido de PCB tipo dioxinas. El PCB 169 apareció en primer lugar en cuatro sitios, el PCB 156 en tres sitios, y el PCB 118 en uno de los sitios (tabla 14).

Tabla 14- % en EQT para congéneres de PCB del tipo dioxinas, respecto al total de PCB del tipo dioxinas, con ND=0

Congéneres (% en EQT)	Piloto Minas					Blanco Minas					Blanco Treinta y Tres				
	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BTT1	BTT2	BTT3	BTT4	BTT5
3,4,4',5'-TeCB (PCB 81)	ND	0,1	ND	1,0	0,02	ND	0,2	ND	ND	ND	0,3	ND	ND	0,2	ND
3,3',4,4'-TeCB (PCB 77)	0,1	0,1	2,7	2,2	0,2	0,7	0,8	0,2	0,8	0,3	4,1	1,1	1,2	0,8	0,2
2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 123)	0,1	0,4	3,2	ND	0,2	0,5	0,5	0,3	3,1	1,8	1,2	0,5	2,1	0,5	0,4
2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 118)	1,5	6,7	31,5	25,8	4,2	4,4	11,8	3,9	36,6	14,2	13,4	9,8	33,5	11,8	5,7
2,3,4,4',5'-PeCB (PCB 114)	0,6	0,7	ND	5,3	0,8	0,6	2,8	ND	8,4	0,9	4,3	1,4	4,4	2,8	1,0
2,3,3',4,4'-PeCB (PCB 105)	0,7	2,7	12,3	11,2	1,8	2,2	3,9	1,5	10,2	7,1	7,1	4,3	14,7	3,9	2,1
3,3',4,4',5'-PeCB (PCB 126)	84,0	76,6	ND	ND	78,9	87,6	ND	82,9	ND	ND	60,8	ND	ND	ND	83,7
2,3',4,4',5',5'-HxCB (PCB 167)	0,03	0,1	0,3	0,4	0,1	ND	0,1	0,03	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1
2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 156)	2,8	10,3	38,7	40,9	6,1	3,9	11,8	3,0	31,1	25,4	6,3	12,1	36,2	11,8	5,8
2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 157)	0,9	1,9	11,3	11,8	1,6	ND	1,3	0,6	8,8	8,3	2,1	3,8	6,2	1,3	1,0
3,3',4,4',5',5'-HxCB (PCB 169)	9,1	ND	ND	ND	6,1	ND	66,9	7,5	ND	40,8	ND	66,5	ND	66,9	ND
2,3,3',4,4',5',5'- HpCB (PCB 189)	0,2	0,3	ND	1,3	0,1	0,2	ND	0,1	0,6	0,9	0,4	0,4	1,3	ND	0,1
TOTAL PCB tipo dioxinas (ng EQT/kg grasa)	2,86	2,09	0,03	0,09	1,39	0,32	0,11	1,00	0,05	0,17	0,41	0,13	0,07	0,11	0,82

5.3 Contenidos en masa

Para evaluar los perfiles y aportes de cada congénere en los diferentes sitios, se estudiaron los contenidos en masa.

Tabla 15 - Contenido en masa de cada congénere, PCDD/F, PCB marcadores, PCB tipo dioxinas y PCB totales, ND=0

	Congéneres (ng/kg grasa)	Piloto Minas					Blanco Minas					Blanco Treinta y Tres				
		PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BTT1	BTT2	BTT3	BTT4	BTT5
PCDD	2,3,7,8-TCDD	2,1	0,44	0,14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,54	ND	ND	ND	ND
	1,2,3,7,8-PeCDD	7,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,2	ND	ND	ND	ND
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	14	ND	ND	1,9	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3	ND
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,8	ND	ND	0,86
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,6	ND	0,75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,93	ND	ND	ND	2,2	ND
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5,3	5	2,8	3,3	ND	5,3	5,4	2,1	3,6	6,9	ND	15	4,2	11	5,2
	OCDD	ND	6,4	5,9	9,9	3	11	9,6	3,8	ND	8,4	ND	15	12	22	8,6
	TOTAL PCDD	43,5	11,84	9,59	15,1	5	16,3	15	5,9	3,6	16,23	2,74	36,8	16,2	38,2	14,66
PCDF	2,3,7,8-TCDF	7,9	2,5	1,4	2,5	2,7	2,9	5,1	1,6	1	2,4	3,4	4	2,2	5	3
	1,2,3,7,8-PeCDF	15	3,2	0,31	1,7	ND	1,3	2	1,6	2,6	4,6	4,9	7,6	3,8	9,4	4,4
	2,3,4,7,8-PeCDF	11	2,6	1,1	1,4	ND	2,2	2,2	ND	1,8	3	2,9	5,6	3,9	8,6	4,1
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	20	1,4	ND	ND	ND	ND	2	2,9	ND	ND	8,8	8	8,1	17	8,7
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	6,5	1,7	0,51	0,72	0,27	ND	ND	ND	ND	2,2	ND	4,7	3,1	ND	2,8
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2	ND	ND	ND	0,74	ND	ND	0,84	ND	ND	ND	4,4	2,3	4,3	2,9
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,7	1	0,91	0,35	ND	ND	1,5	ND	ND	1,1	ND	ND	1,6	6,2	ND
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,3	2,5	0,52	3	ND	1,3	1,9	1,6	6,3	7,9	ND	12	8,7	13	9,5
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,54	ND	ND	3,6	2,4	3,1	4,6	11	ND
	OCDF	ND	ND	ND	ND	0,45	ND	2,6	9,5	24	28	22	28	18	41	13
TOTAL PCDF	67	15	5	10	4	8	18	18	36	53	44	77	56	116	48	
TOTAL PCDD/F	111	27	14	25	9	24	33	24	39	69	47	114	73	154	63	
PCB tipo dioxinas	3,4,4',5'-TeCB (PCB 81)	ND	14	ND	9,1	2,7	ND	2,7	ND	ND	ND	11	ND	ND	2,7	ND
	3,3',4,4'-TeCB (PCB 77)	20	26	9,3	20	21	21	9,1	19	4,1	5,2	170	14	9	9,1	13
	2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 123)	36	93	11	0	23	15	5	27	17	31	49	6,6	16	5	29
	2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 118)	430	1400	110	230	590	140	130	390	200	240	550	130	250	130	470
	2,3,4,4',5'-PeCB (PCB 114)	35	30	ND	9,5	23	3,7	6,1	ND	9,2	2,9	35	3,6	6,5	6,1	16
	2,3,3',4,4'-PeCB (PCB 105)	190	560	43	100	250	71	43	150	56	120	290	57	110	43	170
	3,3',4,4',5'-PeCB (PCB 126)	24	16	ND	ND	11	2,8	ND	8,3	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	6,9
	2,3',4,4',5',5'-HxCB (PCB 167)	88	270	12	34	80	ND	15	28	19	48	38	25	23	15	58
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 156)	160	430	27	73	170	25	26	60	34	86	52	32	54	26	96
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 157)	49	81	7,9	21	44	ND	2,8	13	9,6	28	17	10	9,3	2,8	17
	3,3',4,4',5',5'-HxCB (PCB 169)	26	ND	ND	ND	8,5	ND	7,4	7,5	ND	6,9	ND	8,8	ND	7,4	ND
	2,3,3',4,4',5',5'-HpCB (PCB 189)	59	64	ND	12	7,8	6,9	ND	9,6	3,4	16	15	5,1	10	ND	8,1
TOTAL PCB tipo dioxinas	1117	2984	220,2	508,6	1231	285,4	247,1	712,4	352,3	584	1229,5	292,1	487,8	247,1	884	
PCB marcadores	3,4',5'-TeCB (PCB-28)	130	720	90	290	120	490	100	110	83	53	5800	44	490	100	78
	2,2',5,5'-TeCB (PCB-52)	50,5	150	77	95	62	64	70	43	43	43	650	63	64	70	70
	2,2',4,5,5'-PeCB (PCB-101)	43,5	190	ND	110	45	26	ND	17	ND	16	83	34	26	ND	40
	2,2',4,5,5'-PeCB (PCB-118)	405	1400	110	230	590	140	130	390	200	240	550	130	250	130	470
	2,2',4,4',5',5'-HxCB (PCB-153)	1500	7300	340	1100	1300	750	310	520	430	720	770	530	750	310	2000
	2,2',3,4,4',5',5'-HxCB (PCB-138)	1150	5500	280	870	1300	460	240	500	280	820	690	480	460	240	1200
	2,2',3,4,4',5',5'-HpCB (PCB-180)	880	4900	130	640	540	280	100	200	170	290	360	300	280	100	670
	TOTAL PCB marcadores	4159	20160	1027	3335	3957	2210	950	1780	1206	2182	8903	1581	2320	950	4528
PCB-209 congéneres	TOTAL PCB	8700	38300	2000	6700	7700	4400	2100	3500	2300	4100	19800	3000	4400	2100	7800

Tabla 16 - Mínimo, máximo, media, mediana y desviación estándar, para compuestos del tipo dioxinas en ng/kg grasa, PCB marcadores y PCB totales ng / g grasa, en el total de 15 sitios.

N	PCDD		PCDF		PCB tipo dioxinas		PCDD/F PCB tipo dioxinas		PCB marcadores		PCB totales	
	15	14 (*)	15	14 (*)	15	14 (*)	15	14 (*)	15	14 (*)	15	14 (*)
Mínimo	2,74	2,74	4	4	220,2	220,2	234,2	234,2	1,0	1,0	2,0	2,0
Máximo	43,5	38,2	116	116	2984	2984	3011	3011	20,2	20,2	38,3	38,3
Media	16,7	14,8	38,3	36,3	758,3	733,3	813,9	784,3	4,0	3,9	7,8	7,7
Desv. Standard	12,8	10,8	32,1	32,2	713,6	733,4	706	722,9	4,9	5,1	9,6	9,9
Mediana	1,5	14,8	36	27	508,6	498,2	560,8	547,2	2,3	2,3	4,4	

(*) se excluyó el dato anómalo de la zona piloto, PM1

Tabla 17 - Mínimo, máximo, media y mediana para ng/g grasa para PCDD, PCDF, PCB tipo dioxinas, PCB marcadores y PCB totales en cada zona.

ng PCDD /kg de grasa	Zona Piloto Minas		Zona Blanco Minas	Zona Blanco Treinta y Tres
N	5	4(*)	5	5
Mínimo	5	5	3,6	2,74
Máximo	43,5	15,1	16,3	38,2
Media	17	10,4	11,4	21,7
Desv. Standard	15,3	4,2	6,2	15,3
Mediana	11,8	10,7	15	16,2

ng PCDF /kg de grasa	Zona Piloto Minas		Zona Blanco Minas	Zona Blanco Treinta y Tres
N	5	4(*)	5	5
Mínimo	4	4,2	8	44
Máximo	67	14,9	53	116
Media	20,2	8,5	26,6	68,2
Desv. Standard	26,5	5,0	17,9	29,6
Mediana	10	7,2	18	56

ng PCB tipo dioxinas /kg de grasa	Zona Piloto Minas		Zona Blanco Minas	Zona Blanco Treinta y Tres
N	5	4(*)	5	5
Mínimo	220	220	247	247
Máximo	2984	2984	712	1230
Media	1212	1236	436	628
Desv. Standard	1076	1241	202	420
Mediana	1117	870	352	488

ng PCB marcadores /kg de grasa	Zona Piloto Minas		Zona Blanco Minas	Zona Blanco Treinta y Tres
N	5	4 (*)	5	5
Mínimo	1027	1027	950	950
Máximo	20160	20160	2210	8903
Media	6528	7120	1666	3656
Desv. Standard	7722	8784	570	3229
Mediana	3957	3646	1780	2320

ng PCB totales (209 congéneres) / kg de grasa	Zona Piloto Minas		Zona Blanco Minas	Zona Blanco Treinta y Tres
N	5	4 (*)	5	5
Mínimo	2000	2000	2100	2100
Máximo	38300	38300	4400	19800
Media	12860	13675	3280	7420
Desv. Standard	14478	16604	1040	7252
Mediana	8600	7200	3500	4400

(*) se excluyó el dato anómalo de la zona piloto, PM1.

Tabla 18 - Niveles Porcentuales de PCB marcadores y del tipo dioxinas en ng/ g de grasa, referidos al contenido total de PCB 209 congéneres.

muestra	piloto Minas					blanco Minas					blanco TT				
	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BTT1	BTT2	BTT3	BTT4	BTT5
Total PCB marcadores (ng/g)	4	20	1	3	4	2	1	2	1	2	9	2	2	1	5
% PCB marcadores	48	53	51	50	51	50	45	51	52	53	45	53	53	45	58
Total PCB tipo dioxinas (ng/g)	1,1	3,0	0,2	0,5	1,2	0,3	0,2	0,7	0,4	0,6	1,2	0,3	0,5	0,2	0,9
% PCB tipo dioxinas	13	8	11	8	16	6	12	20	15	14	6	10	11	12	11
Total 209 PCB (ng/g)	9	38	2	7	8	4	2	4	2	4	20	3	4	2	8

Del total de los 209 congéneres de PCB, en los 15 sitios, los marcadores representaron un porcentaje medio de 51 % con rango del 45 al 58 %, y los del tipo dioxinas una media de 12 % con rango de 6 al 20 %.

En las tres zonas, para PCB marcadores, el porcentaje medio fue de 50 %. Para PCB del tipo dioxinas, la media en cada zona fue de 11, 14 y 11 % respectivamente.

Los contenidos porcentuales de cada grupo de PCB resultan de interés dado la posibilidad de que se utilicen como indicadores del contenido total de PCB.

En el contenido total de PCB, los 209 congéneres, no se observó una tendencia determinada; los dos valores más elevados se encontraron en la zona piloto y en la zona blanco de Treinta y Tres (tabla 18).

En la distribución porcentual en masa de congéneres de PCDD/F (tabla 19 y figura 10) no se observó un patrón característico para el total de sitios, ni para los sitios de cada zona estudiada. En cuatro de los cinco sitios de la zona piloto, el congénere del grupo que apareció en mayor porcentaje en masa, es la OCDD; también este fue el predominante en dos de los cinco sitios en el blanco de Minas, el OCDF fue el mayoritario en los tres restantes. Para el blanco en Treinta y Tres, en los cinco sitios apareció el OCDF como mayoritario en masa. Otro congénere que se destacó por su contenido en masa, es la 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD, que apareció en segundo lugar en tres de los sitios de la zona piloto, en tercer lugar en otro sitio de esa zona y no detectable en el restante sitio del piloto en el que los huevos tuvieron el mayor contenido de EQT. En las zonas blanco la 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD presentó ordenes de aparición que van del segundo a séptimo lugar, y fue no detectable en un sitio en

Treinta y Tres. En el Anexo 6, se muestra el orden de predominancia de todos los congéneres en cada sitio (tabla 31).

Tabla 19 - % en masa de congéneres individuales de PCDD/F, en cada sitio analizado, con ND=0

Congéneres	piloto Minas					blanco Minas					blanco TT				
	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	BMI	BM2	BM3	BM4	BM5	BTT1	BTT2	BTT3	BTT4	BTT5
2,3,7,8-TCDD	1,9	1,6	1,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	6,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,7	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD	12,6	ND	ND	7,7	21,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,0	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDD	10,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,0	ND	ND	1,4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,3	ND	5,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,3	ND	ND	ND	1,4	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4,8	18,7	19,5	13,3	ND	22,1	16,4	8,8	9,2	10,0	ND	13,1	5,8	7,2	8,2
OCDD	ND	23,9	41,1	40,0	32,8	45,8	29,2	15,9	ND	12,2	ND	13,1	16,6	14,3	13,6
2,3,7,8-TCDF	7,1	9,3	9,8	10,1	29,5	12,1	15,5	6,7	2,5	3,5	7,2	3,5	3,0	3,3	4,8
1,2,3,7,8-PeCDF	13,5	12,0	2,2	6,9	ND	5,4	6,1	6,7	6,6	6,7	10,4	6,7	5,2	6,1	7,0
2,3,4,7,8-PeCDF	9,9	9,7	7,7	5,7	ND	9,2	6,7	ND	4,6	4,3	6,2	4,9	5,4	5,6	6,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	18,0	5,2	ND	ND	ND	ND	6,1	12,1	ND	ND	18,7	7,0	11,2	11,1	13,8
1,2,3,6,7,8-HxCDF	5,9	6,4	3,6	2,9	2,9	ND	ND	ND	ND	3,2	ND	4,1	4,3	ND	4,4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,8	ND	ND	ND	8,1	ND	ND	3,5	ND	ND	ND	3,9	3,2	2,8	4,6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,5	3,7	6,3	1,4	ND	ND	4,6	ND	ND	1,6	ND	ND	2,2	4,0	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,0	9,3	3,6	12,1	ND	5,4	5,8	6,7	16,0	11,4	ND	10,5	12,0	8,5	15,1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,6	ND	ND	5,2	5,1	2,7	6,3	7,2	ND
OCDF	ND	ND	ND	ND	4,9	ND	7,9	39,7	61,1	40,6	46,7	24,5	24,8	26,7	20,6
TOTAL PCDD/F (ng/kg grasa)	111	27	14	25	9	24	33	24	39	69	47	114	73	154	63

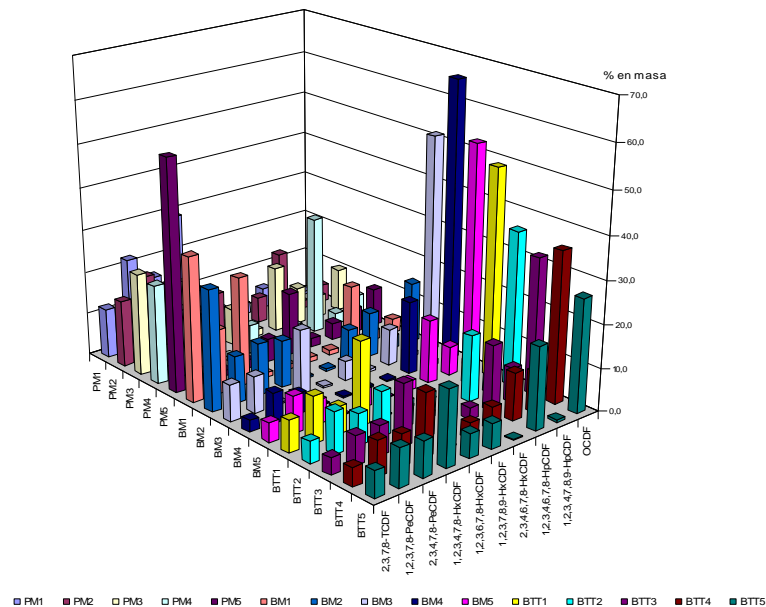


Figura 10 - Contenido porcentual en masa de PCDF respecto al total de PCDD/F.

En el caso del contenido en masa de PCB del tipo dioxinas, los perfiles de predominancia de congéneres fueron similares en los diferentes sitios (tabla 20 y figura 11).

Tabla 20 - % en masa para congéneres de PCB tipo dioxinas en cada sitio, ND = 0

Congéneres	piloto Minas					blanco Minas					blanco TT				
	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BTT1	BTT2	BTT3	BTT4	BTT5
3,4,4',5-TeCB (PCB 81)	ND	0,5	ND	1,8	0,2	ND	1,1	ND	ND	ND	0,9	ND	ND	1,1	ND
3,3',4,4'-TeCB (PCB 77)	1,8	0,9	4,2	3,9	1,7	7,4	3,7	2,7	1,2	0,9	13,8	4,8	1,8	3,7	1,5
2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 123)	3,2	3,1	5,0	ND	1,9	5,3	2,0	3,8	4,8	5,3	4,0	2,3	3,3	2,0	3,3
2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 118)	38,5	46,9	50,0	45,2	47,9	49,1	52,4	54,7	56,8	41,1	44,7	44,5	51,3	52,6	53,2
2,3,4,4',5-PeCB (PCB 114)	3,1	1,0	ND	1,9	1,9	1,3	2,5	ND	2,6	0,5	2,8	1,2	1,3	2,5	1,8
2,3,3',4,4'-PeCB (PCB 105)	17,0	18,8	19,5	19,7	20,3	24,9	17,3	21,1	15,9	20,5	23,6	19,5	22,6	17,4	19,2
3,3',4,4',5'-PeCB (PCB 126)	2,1	0,5	ND	ND	0,9	1,0	ND	1,2	ND	ND	0,2	ND	ND	ND	0,8
2,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 167)	7,9	9,0	5,4	6,7	6,5	0,0	6,0	3,9	5,4	8,2	3,1	8,6	4,7	6,1	6,6
2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 156)	14,3	14,4	12,3	14,4	13,8	8,8	10,5	8,4	9,7	14,7	4,2	11,0	11,1	10,5	10,9
2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 157)	4,4	2,7	3,6	4,1	3,6	ND	1,1	1,8	2,7	4,8	1,4	3,4	1,9	1,1	1,9
3,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 169)	2,3	ND	ND	ND	0,7	ND	3,0	1,1	ND	1,2	ND	3,0	ND	3,0	ND
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (PCB 189)	5,3	2,1	ND	2,4	0,6	2,4	ND	1,3	1,0	2,7	1,2	1,7	2,1	ND	0,9
TOTAL PCB tipo dioxinas (ng/kg grasa)	1117	2984	220	509	1231	285	247	712	352	584	1230	292	488	247	884

En todos los sitios, en el total de contenido en masa de PCB del tipo dioxinas, los PCB 118, PCB 105 y PCB 156, respectivamente, se encontraron en mayor cantidad excepto en una muestra en la zona blanco de Treinta y Tres donde el orden de predominancia fue 118, 105 y 77 (tabla 20).

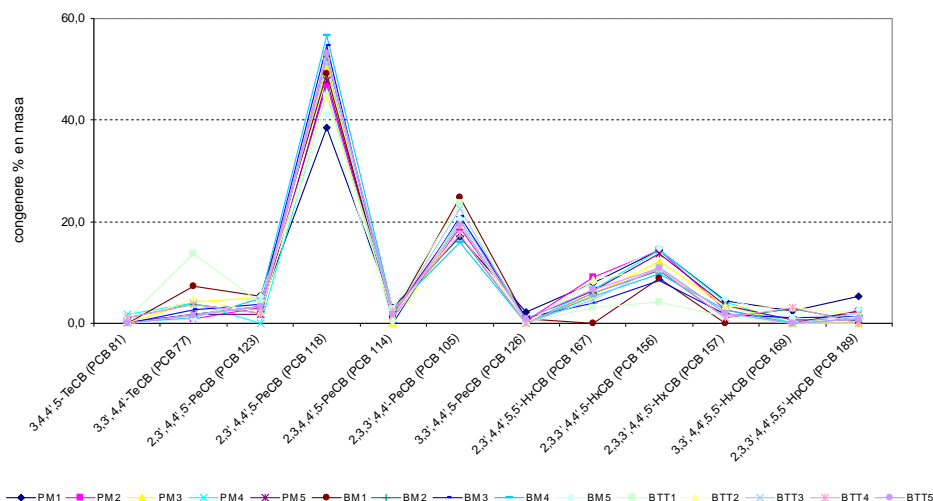
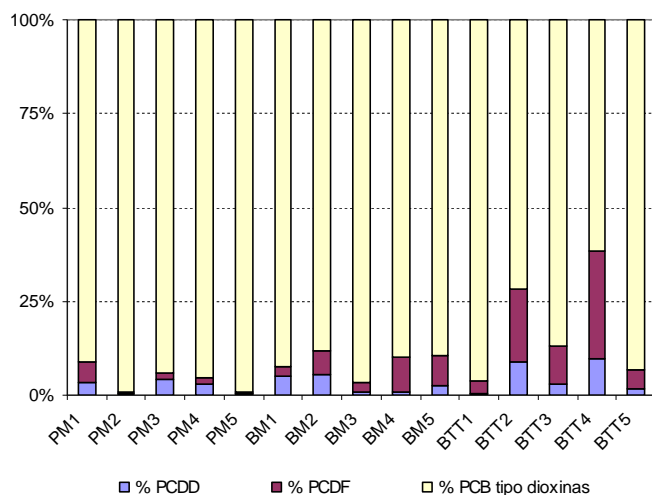


Figura 11 - Contenido porcentual en masa de congéneres PCB del tipo dioxinas en el total de PCB del tipo dioxinas., en los quince sitios analizados



Los contenidos relativos en masa de cada familia de compuestos, difieren drásticamente respecto a los contenidos relativos en unidades de EQT, debido a los diferentes FET que poseen los distintos congéneres (figuras 9 y 12).

Figura 12 - Aporte porcentual masa de PCDD, PCDF y PCB al total de compuestos del tipo dioxinas

En referencia a los grupos de compuestos con el mismo contenido de átomos de cloro, para la familia de dioxinas y furanos, la distribución varió en caso de considerar o no el dato anómalo PM1 en la zona piloto (figura 13 (a y b)). El importante aporte de congéneres penta y hexa clorados en la

muestra PM1, como ya se mencionó, se debió a la abundancia de los furanos 1,2,3,4,7,8 HxCDF, el 1,2,3,7,8 PeCDF, y las dioxinas 1,2,3,4,7,8 HxCDD y 1,2,3,6,7,8 HxCDD. El contenido de grupos con igual cantidad de átomos de cloro sin considerar el dato anómalo, tuvo una tendencia similar en la distribución relativa de los mismos. Sin embargo los aportes a cada grupo de clorados se debieron a diferentes congéneres. Por ejemplo, en la zona piloto, en cuatro sitios, la OCDD fue el congénere predominante, excepto en el sitio correspondiente a la muestra de mayor contenido de contaminantes. En dos de los cinco sitios del blanco de Minas, predominó la OCDD, en los tres restantes el OCDF es el que se encontró en mayor porcentaje. En la zona blanco de Treinta y Tres predominó el OCDF.

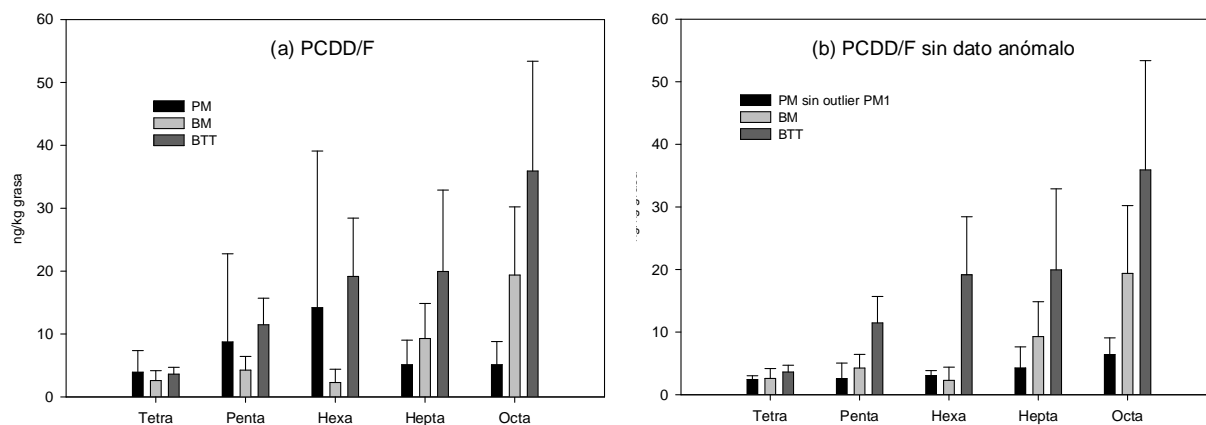
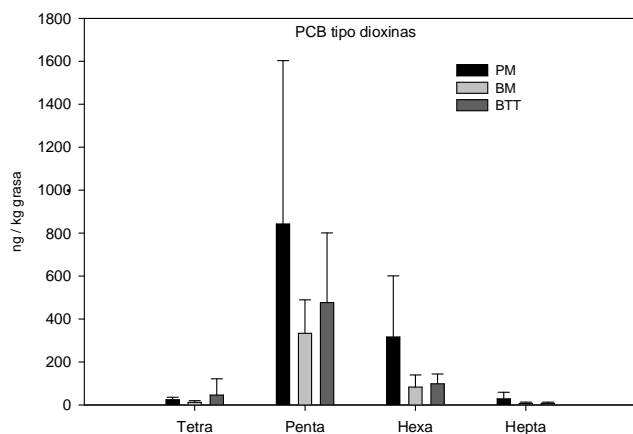


Figura 13 – (a) (b) Contenido en masa por zona, de congéneres de PCDD/F según contenido de cloro, media y desviación estándar. Tetra clorados: 2 congéneres; Penta clorados.: 3 congéneres; Hexa clorados: 7 congéneres; Hepta clorados: 3 congéneres, Octa clorados : 2 congéneres.



Para PCB del tipo dioxinas se observó una tendencia similar en el perfil de grupos presentes para las tres zonas (figura 14). Esto era predecible dado el perfil similar de congéneres que presentaron los diferentes sitios para esta familia de contaminantes, con aportes a cada grupo de compuestos con el mismo contenido de cloro, provenientes de los mismos congéneres.

Figura 14 - Contenidos en masa por zona de congéneres de PCB tipo dioxinas según contenido de cloro, media y desviación estándar. Tetra clorados: 2. congéneres; Penta clorados: 5 congéneres; Hexa clorados: 4 congéneres; Hepta clorados: 1 congénere.

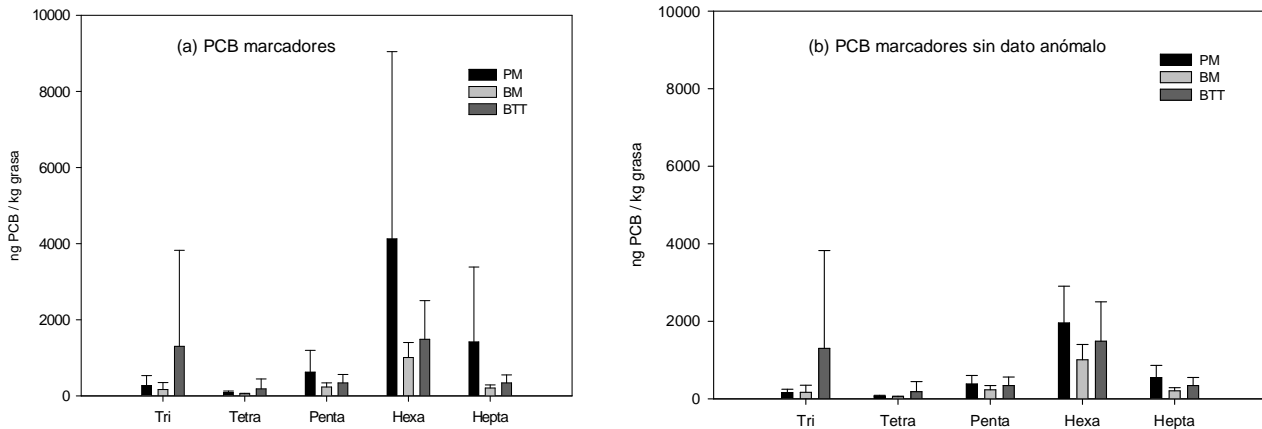


Figura 15 – (a) (b) Contenidos en masa por zona de congéneres PCB marcadores según contenido de cloro, media y desviación estándar. Tri clorados: 1 congénere, Tetra clorados: 1. congénere, Penta clorados: 2 congéneres, Hexa clorados: 2 congéneres, Hepta clorados: 1 congénere

Los perfiles de congéneres de PCB marcadores predominantes fueron similares en los diferentes sitios, y originaron tendencias similares en los grupos de clorados contenidos en los huevos (figuras 15 (a) y (b)). Los resultados relativos no se vieron muy afectados por la incorporación del dato anómalo PM2.

La predominancia de los diferentes grupos de clorados no aportó información para los análisis realizados, pero son de utilidad en caso de disponer de resultados de por ejemplo, muestras de suelo de cada sitio.

A diferencia de los perfiles de PCB tanto del tipo dioxinas como marcadores, que fueron similares en los diferentes sitios, los de dioxinas y furanos presentaron variaciones (figuras (16 (a)), (b), (c) y (d)).

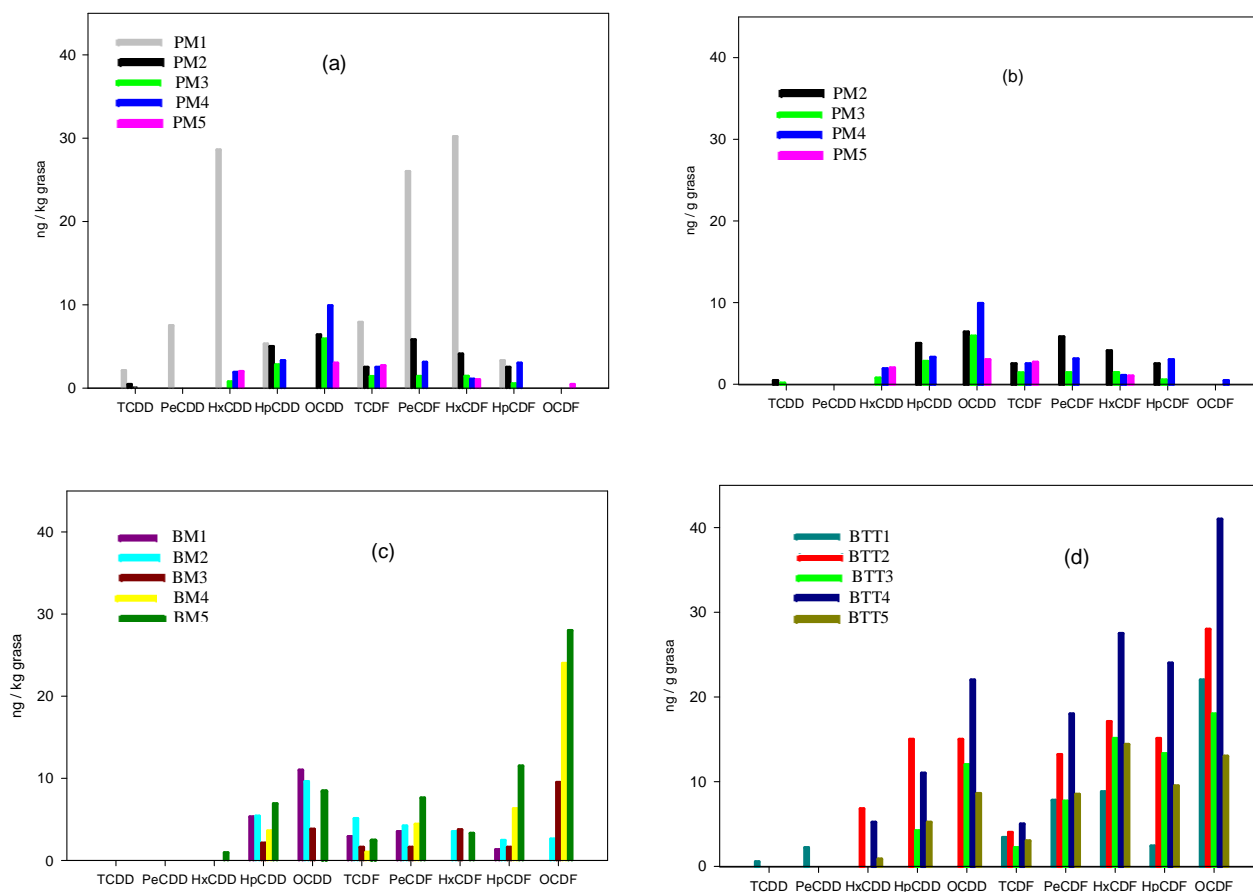


Figura 16 – (a) (b) (c) (d) Contenido en masa por sitio en cada zona, de congéneres de PCDD/F según el contenido de cloro.

En la zona piloto de Minas se destacó PM1, el sitio anómalo, con valores elevados de los congéneres HxCDF, HxCDD y PeCDF, los picos en cada grupo de clorados se debieron principalmente al 1,2,3,4,7,8 HxCDF, los dos PeCDF, y las 1,2,3,4,7,8 y 1,2,3,6,7,8 HxCDD . Los demás sitios presentaron valores relativamente bajos, comparados con los sitios de las zonas blanco. Sin tener en cuenta el dato anómalo, se apreció la predominancia de la OCDD en las restantes muestras de la zona piloto (figura 16 (b)). En el blanco de Minas no se observó una predominancia notoria de un grupo de clorados en el total de los cinco sitios. El OCDF que se destacó en dos de ellos, no se detectó en otro, y tuvo niveles no destacables en los dos restantes (figura 16 (c)). En la zona blanco de Treinta y Tres, se destacaron los niveles de furanos que tuvieron un patrón similar en las cinco muestras. El aporte principal al grupo Hexa provino del 1,2,3,4,7,8-HxCDF que se encontró en las cinco muestras (figura 16 (d)).

5.4 Análisis de componentes principales (ACP)

5.4.1 Congéneres de PCDD en masa en los quince sitios

Para las dioxinas, el primer autovalor (3,73) explicó el 53% de la varianza total, el segundo autovalor (1,82) explicó el 26 % de la misma y el tercer autovalor (0,73), muy próximo al valor de corte de Jolliffe (0,7) explicó sólo el 11 %. Por lo tanto se tomaron los dos primeros componentes que explican el 79 % de la varianza total, lo que fue considerado satisfactorio.

Tabla 21 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes

Variable	Coeficientes de carga		Correlaciones	
	Eje 1	Eje 2	Eje 1	Eje 2
2,3,7,8-TCDD	-0,485	0,088	-0,934	0,119
1,2,3,7,8-PeCDD	-0,49	0,147	-0,945	0,198
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-0,416	-0,152	-0,804	-0,205
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-0,369	-0,279	-0,713	-0,376
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-0,347	-0,355	-0,671	-0,479
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,020	-0,686	0,0389	-0,926
OCDD	0,308	-0,523	0,595	-0,705

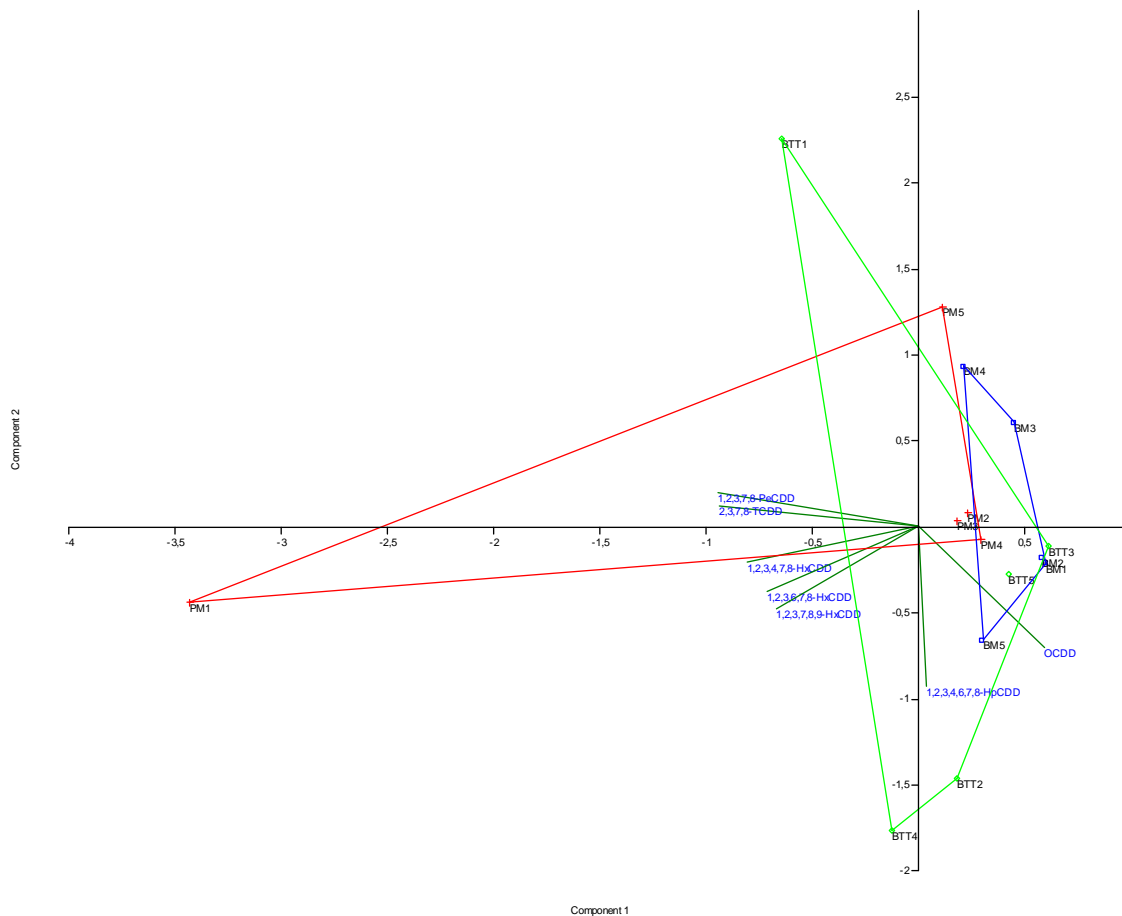


Figura 17 – Aporte de cada congénere de dioxina y sitios a los componentes principales 1 y 2.

De los congéneres de dioxinas, la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD tuvo aporte irrelevante al componente principal 1 (CP1), y la OCDD aporte positivo. Los demás congéneres, tuvieron factores de carga similares y no muy relevantes contribuyendo en sentido negativo. La 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, sin embargo, es la de mayor aporte al segundo componente (CP2), seguida de la OCDD. El sitio PM1 apareció como el más despegado del total de sitios, se destacó su aporte al eje 1, explicado, en lo que se refiere a dioxinas, por los contenidos de todos los congéneres de dioxinas excepto la OCDD. El dato de BTT1 también se despegó del grupo con un contenido de dioxinas muy bajo y de los dos congéneres, 2,3,7,8-TCDD y 1,2,3,7,8-PeCDD, que se detectaron en forma simultánea sólo en otro sitio, el PM1. Los mismos congéneres que tuvieron mayores aportes en sentido negativo al eje 1, presentaron elevadas correlaciones negativas para este eje. Sobre el eje2, se destacaron las correlaciones negativas de los dos últimos congéneres, la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y la OCDD (tabla 21, figura 17).

5.4.2 Congéneres de PCDD en masa en los sitios exceptuando el dato PM1.

Descartando el dato de PM1, el primer autovalor (3,02) explicó el 43% de la varianza total, el segundo (1,55) explicó el 22 % de la misma y el tercer autovalor (0,98) explicó sólo el 14 % , y el cuarto, igual al valor de corte de Jolliffe (0,7) con un 10 % de la varianza total. Dado el quiebre en aporte que se da a partir del segundo autovalor, se tomaron los dos primeros componentes que explican el 65 % de la varianza total.

Tabla 22 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes

Variable	Coeficientes de carga		Correlaciones	
	Eje 1	Eje 2	Eje 1	Eje 2
2,3,7,8-TCDD	-0,428	0,024	-0,744	0,030
1,2,3,7,8-PeCDD	-0,470	-0,019	-0,817	-0,023
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,156	-0,619	0,271	-0,772
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,202	0,554	0,351	0,690
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,245	-0,500	0,426	-0,623
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,476	0,243	0,827	0,303
OCDD	0,494	-0,014	0,860	-0,017

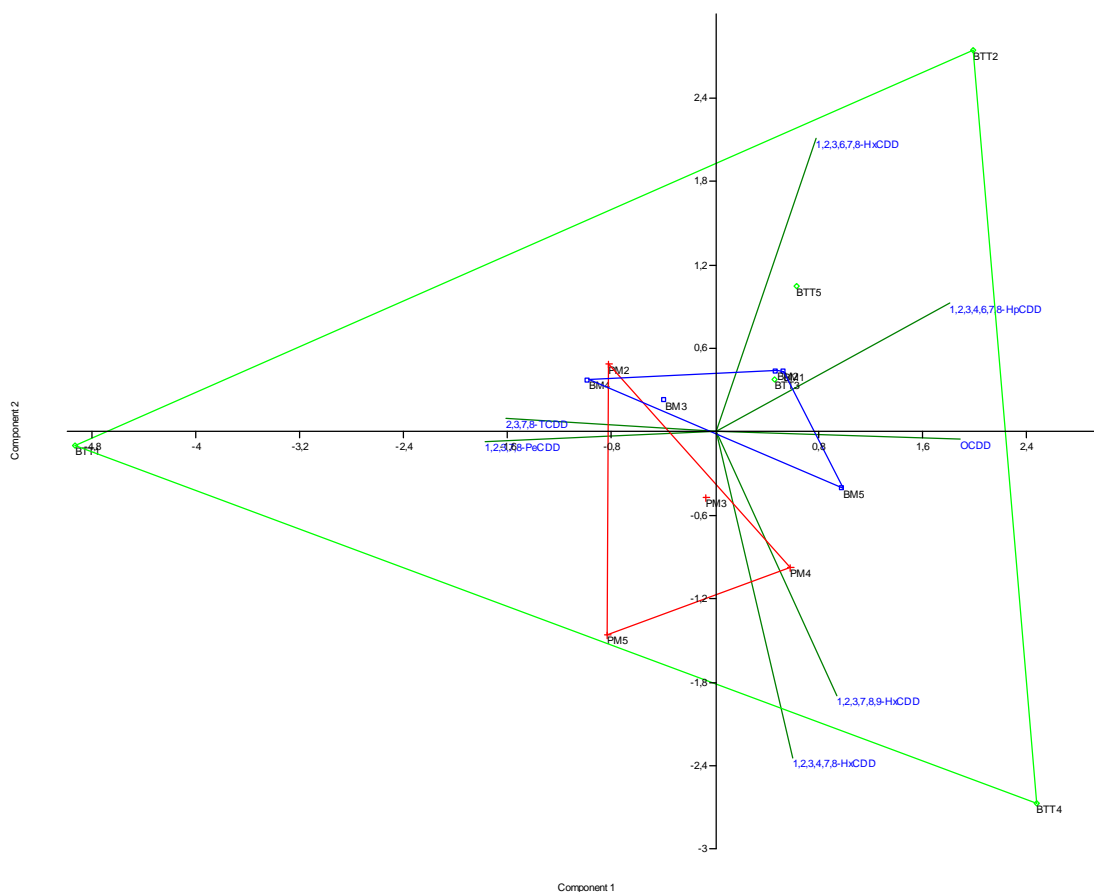


Figura 18 – Aporte de cada congénere de dioxina y sitios a los componentes principales 1 y 2.

Al descartar el dato de PM1, se observó que tres sitios de la zona blanco de Treinta y Tres se despegaron del grupo y tuvieron aportes destacables a uno o ambos componentes explicados por los congéneres que se proyectan hacia ellos con patrones diferentes. Para el CP1, los congéneres 2,3,7,8-TCDD y 1,2,3,7,8-PeCDD tienen factores de carga destacables con contribuciones negativas, la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y la OCDD resaltaron con contribuciones positivas. En el CP2 se destacan con contribuciones negativas la 1,2,3,4,7,8-HxCDD y la 1,2,3,7,8,9-HxCDD, y con contribución positiva la 1,2,3,6,7,8-HxCDD.

Los congéneres TCDD y PeCDD se destacaron por su correlación negativa respecto al eje 1, y la 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD y la OCDD por su correlación positiva respecto al mismo eje (tabla 22, figura 18). Las 1,2,3,4,7,8-HxCDD y 1,2,3,7,8,9-HxCDD mostraron elevadas correlaciones negativas con el CP2, y la 1,2,3,6,7,8-HxCDD elevada correlación positiva con este componente.

5.4.3 Congéneres de PCDF en masa en los quince sitios.

Para los furanos, el primer autovalor (5,34) explicó el 53% de la varianza total, el segundo autovalor (1,55) explicó el 16 % de la misma, el tercer autovalor (1,13) explicó el 11 % y el cuarto casi el 8 %. El valor de corte de Jolliffe es de 0,7, aplicando exclusivamente este criterio deberían considerarse cuatro componentes, aunque en este caso el descenso de aportes no es brusco, se tomaron los dos primeros componentes que explican el 70 % de la varianza total, dada la complejidad de la interpretación que implica considerar cuatro componentes sin aportar información de relevancia.

Tabla 23 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes

Variable	Coeficientes de carga		Correlaciones	
	Eje 1	Eje 2	Eje 1	Eje 2
2,3,7,8-TCDF	-0,277	0,470	-0,639	0,585
1,2,3,7,8-PeCDF	-0,395	0,083	-0,912	0,104
2,3,4,7,8-PeCDF	-0,386	0,180	-0,892	0,224
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-0,366	0,119	-0,845	0,148
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-0,248	0,306	-0,574	0,381
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-0,339	-0,034	-0,784	-0,042
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-0,249	0,048	-0,575	0,060
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-0,319	-0,266	-0,738	-0,332
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-0,302	-0,405	-0,698	-0,505
OCDF	-0,230	-0,628	-0,532	-0,783

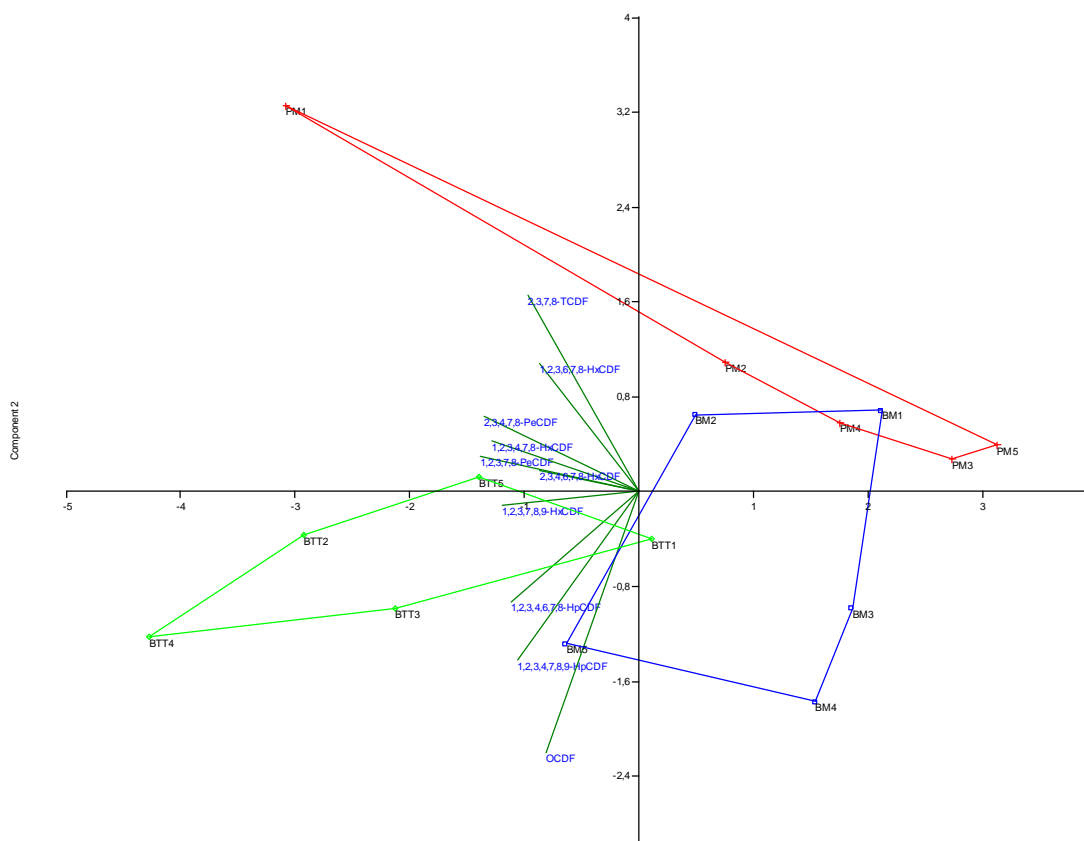


Figura 19 – Aporte de cada congénere de furano y sitios a los componentes principales 1 y 2

Del análisis de CP1 para los congéneres de furanos, resultó que los congéneres tienen factores de carga similares no destacables y todos contribuyeron en forma negativa. Para el CP2 se destacó el 2,3,7,8 TCDF con contribución positiva y los dos últimos congéneres con contribuciones negativas. Para furanos, también el dato PM1 se destaca por su mayor aporte a los dos ejes, le sigue el dato BTT4. Tanto PM1 como otros datos de la zona blanco de Treinta y Tres, presentaron aportes importantes a uno o ambos ejes debido a sus mayores contenidos de furanos respecto al resto de los sitios. Al eje 1 todos los congéneres de furanos mostraron una importante correlación negativa mientras que con el CP2, el 2,3,7,8 TCDF fue el que tuvo mayor correlación positiva, y los tres últimos congéneres con correlaciones negativas (tabla 23, figura 19).

5.4.4 Congéneres de PCDF en masa en los sitios exceptuando el sitio PM1.

Descartando el dato PM1, el primer autovalor (5,58) explicó el 56% de la varianza total, el segundo autovalor (1,37) explicó el 14 % de la misma y el tercer y cuarto autovalor (0,88 y 0,84) cercanos al valor de corte de Jolliffe (0,7), explicaron respectivamente, sólo el 9 y 8 % de la varianza total. Por ello, se tomaron los dos primeros componentes que explican el 70 % de la varianza total.

Tabla 24 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes

Variable	Coeficientes de carga		Correlaciones	
	Eje 1	Eje 2		
2,3,7,8-TCDF	0,234	-0,465	0,553	-0,545
1,2,3,7,8-PeCDF	0,388	0,048	0,875	-0,067
2,3,4,7,8-PeCDF	0,371	-0,057	0,818	-0,096
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,346	-0,082	0,465	0,668
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,197	0,571	0,763	0,209
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,323	0,178	0,527	-0,570
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,223	-0,486	0,786	0,378
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,333	0,323	0,852	-0,258
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,361	-0,221	0,760	0,184
OCDF	0,322	0,157	0,553	-0,545

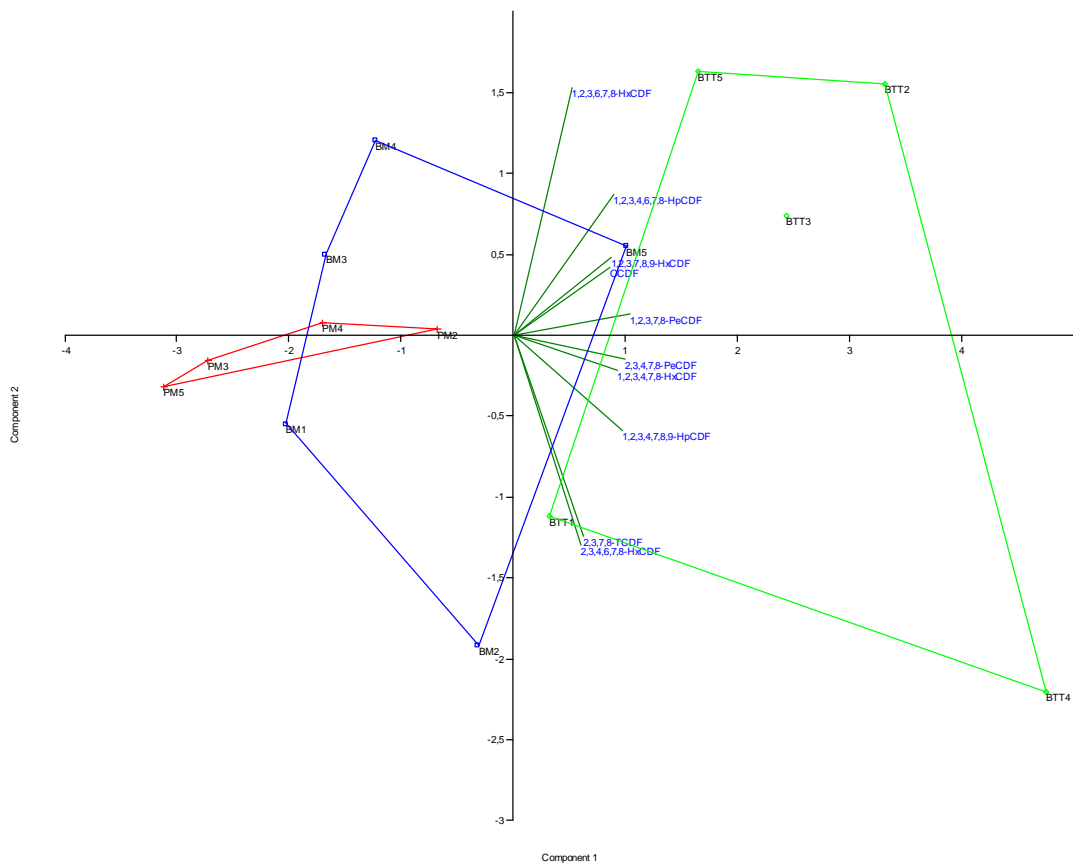


Figura 20 – Aporte de cada congénere de furano y sitios a los componentes principales 1 y 2

Al descartar el dato que más se despegó del grupo, PM1, datos de la zona blanco de Treinta y Tres se destacaron por sus elevados aportes a ambos ejes. En todos los datos de esta zona, sus elevados aportes a los ejes se explican por los mayores contenidos de furanos. Para el eje 1, se pasó a tener factores de carga comparables pero con contribuciones positivas y altas correlaciones positivas para todos los congéneres (tabla 24, figura 20).

5.4.5 Congéneres de PCB tipo dioxinas en masa en los quince sitios.

En los PCB del tipo dioxinas, el primer autovalor (6,83) explicó el 57 % de la varianza total, el segundo autovalor (1,63) explicó el 14 % de la misma, el tercer y cuarto autovalor (1,20 y 0,87)

explicaron el 10 y 7 %. El valor de corte de Jolliffe es de 0,7, aplicando exclusivamente este criterio deberían considerarse cuatro componentes, aunque en este caso el descenso de aportes no es brusco, se tomaron los dos primeros componentes que explican el 71 % de la varianza total, dada la complejidad a la interpretación que implica considerar cuatro componentes.

Tabla 25 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes

Variable	Coeficientes de carga		Correlaciones	
	Eje 1	Eje 2	Eje 1	Eje 2
PCB_81	0,175	-0,561	0,458	-0,718
PCB_77	0,204	-0,469	0,534	-0,600
PCB_123	0,246	0,214	0,643	0,273
PCB_118	0,372	-0,031	0,973	-0,040
PCB_114	0,265	-0,238	0,694	-0,304
PCB_105	0,372	-0,061	0,972	-0,078
PCB_126	0,303	0,151	0,791	0,194
PCB_167	0,308	0,171	0,804	0,219
PCB_156	0,358	0,139	0,935	0,177
PCB_157	0,321	0,194	0,839	0,248
PCB_169	0,009	0,493	0,023	0,630
PCB_189	0,319	0,076	0,835	0,097

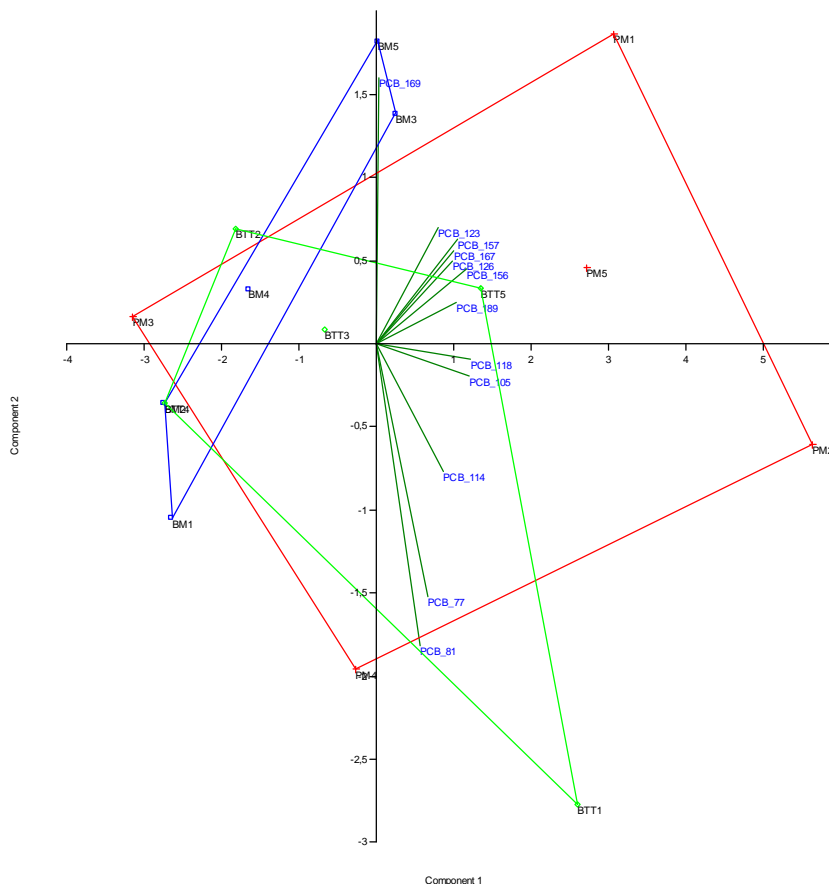


Figura 21 – Aporte de cada congénere de PCB tipo dioxinas y sitios a los componentes principales 1 y 2

En los coeficientes de carga sobre el eje 1, sólo se destacó el aporte prácticamente nulo del PCB 169, que a la vez resultó el de mayor carga positiva sobre el eje 2. Los PCB 81 y 77 fueron los de mayor carga negativa sobre el eje 2, y el PCB 169 apareció como el de correlación positiva más baja en el eje 1 y el más elevado en eje 2. Todos los congéneres excepto el PCB 169, presentaron correlaciones positivas destacables con el eje 1 teniendo los PCB 105, 118 y 156, correlaciones cercanas a 1. En el eje 2, se destacaron con correlaciones negativas los PCB 81 y 77, y con positiva el 169 (tabla 25, figura 21).

5.4.6 Congéneres de PCB marcadores en los quince sitios.

En los PCB marcadores, el primer autovalor (4,84) explicó el 69 % de la varianza total, el segundo autovalor (1,51) explicó el 22 % de la varianza y el tercero (0,31) explicó sólo el 4 %. El valor de corte de Jolliffe es de 0,7, se tomaron los dos primeros componentes que explican el 91 % de la varianza total.

Tabla 26 - Valores de coeficiente de carga y correlaciones en los dos primeros ejes

Variable	Coeficientes de carga		Correlaciones	
	Eje 1	Eje 2	Eje 1	Eje 2
PCB-28	0,254	-0,638	0,559	-0,783
PCB-52	0,224	-0,700	0,493	-0,827
PCB-101	0,400	0,019	0,879	0,024
PCB-118	0,413	0,059	0,905	0,073
PCB-153	0,429	0,219	0,944	0,269
PCB-138	0,431	0,230	0,949	0,283
PCB_180	0,431	0,202	0,948	0,248

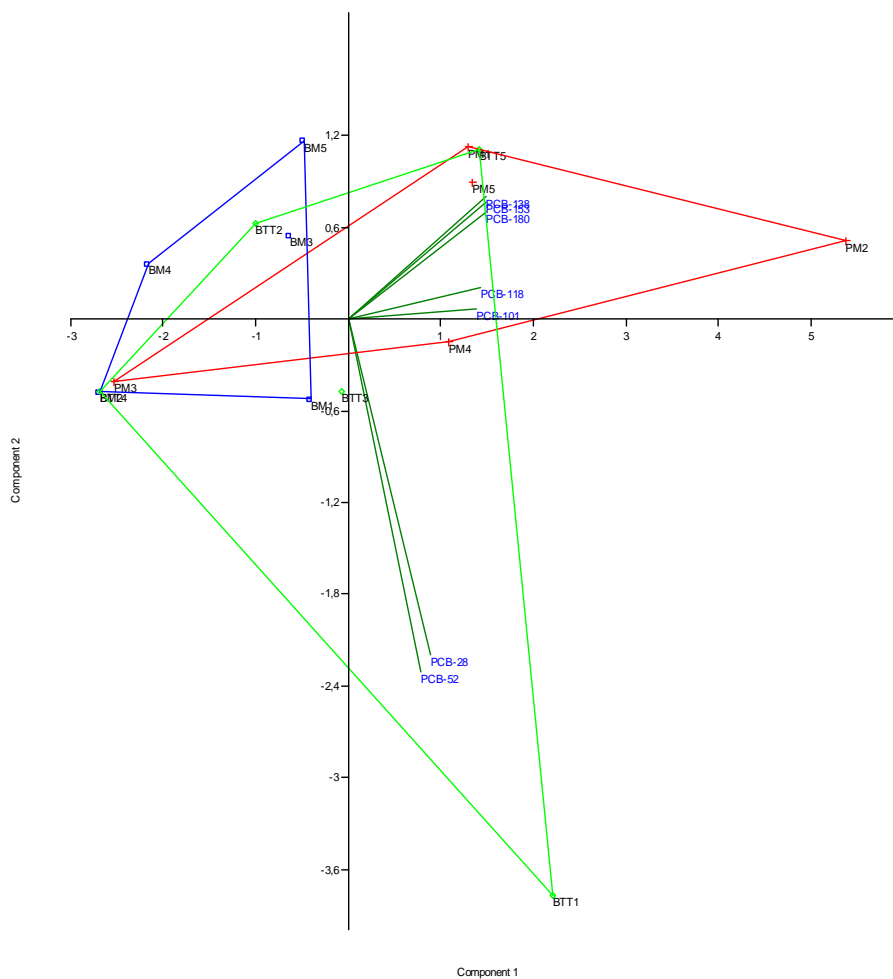


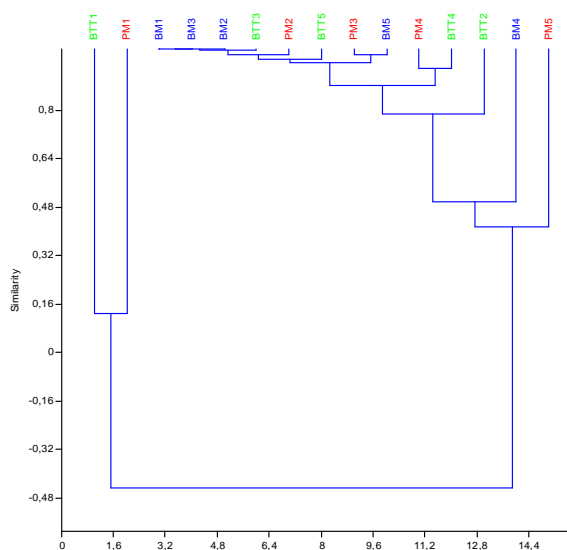
Figura 22 – Aporte de cada congénere de PCB marcador y sitios a los componentes principales 1 y 2

Todos los congéneres tuvieron cargas no relevantes similares y positivas al eje 1. Los PCB 28 y 52 se destacaron por sus cargas negativas al eje 2. Todos presentaron con el eje 1, correlaciones importantes positivas destacándose los congéneres 101, 118, 153, 138 y 180. Con el eje 2, los PCB 28 y 52 resultaron con correlaciones negativas importantes (tabla 26, figura 22).

Lo más destacable fueron los dos sitios que se despegaron del resto. En uno de ellos, en la zona blanco de Treinta y Tres, se debió al contenido de PCB 28 que superó en uno o dos órdenes de magnitud al resto de los sitios. El otro está en la zona piloto de Minas que aunque también tuvo un contenido de PCB marcadores inferior al de la normativa de referencia, es el de mayor contenido en el total de sitios.

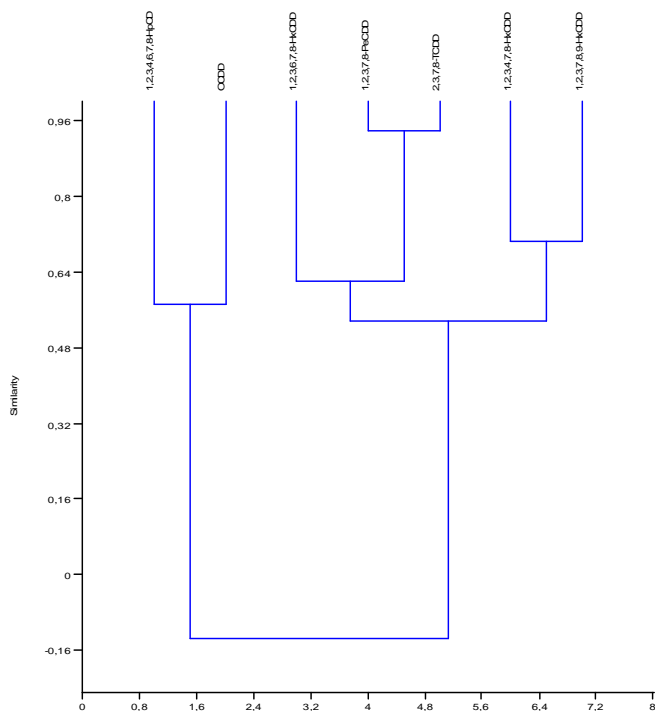
5.5 Análisis de grupos

5.5.1 Congéneres de PCDD en masa en los quince sitios



Para dioxinas, no se encontraron agrupaciones según la zona de estudio. Hubieron dos grupos incorrelacionados entre si, con valor negativo de r (similaridad) (figura 23).

Figura 23 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de dioxinas (Coeficiente cofenético 0,98)

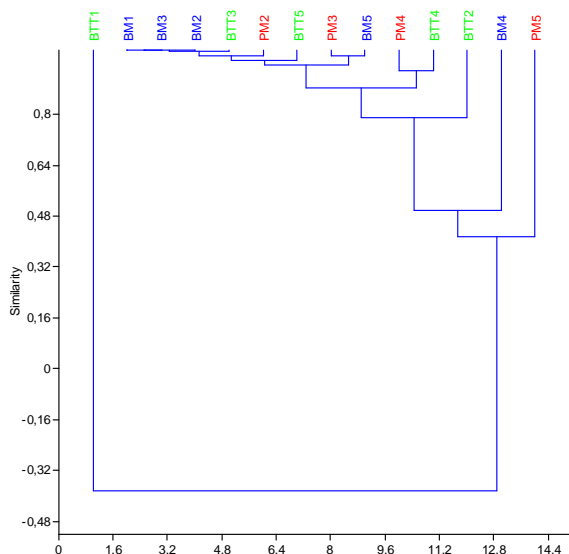


Los congéneres 2,3,7,8 TCDD y 1,2,3,7,8 PeCDD son los que presentaron mayor similitud entre si.

Aparecieron dos grupos de variables incorrelacionados entre si, que son los que contribuyen a configurar los dos grupos de sitios incorrelacionados (figuras 23 y 24).

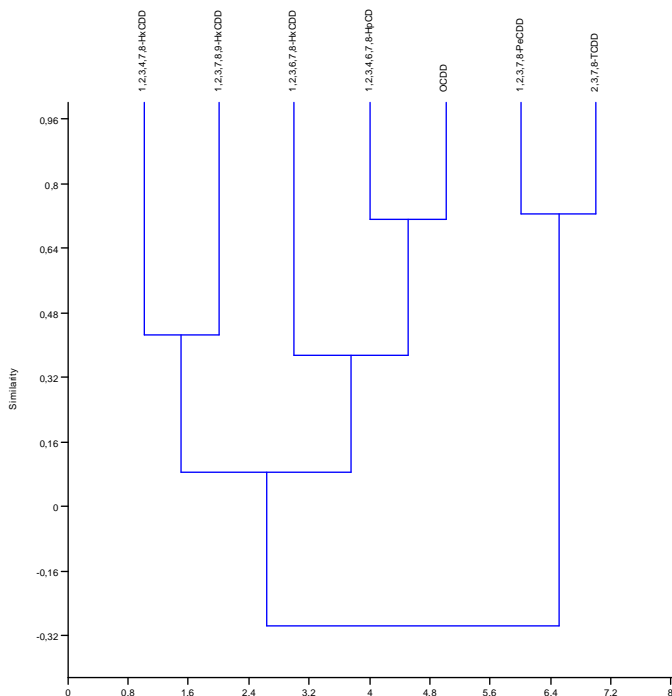
Figura 24 – Resultado del UPGMA para congéneres de dioxinas en función de sitios (Coeficiente cofenético 0,86).

5.5.2 Congéneres de PCDD en masa en los sitios excepto dato PM1



Al descartar el sitio PM1, quedó sólo el blanco de BTT1 incorrelacionado con el grupo formado por el resto de los sitios muestreados, en este caso tampoco se encontraron agrupaciones según la zona de estudio (figura 25).

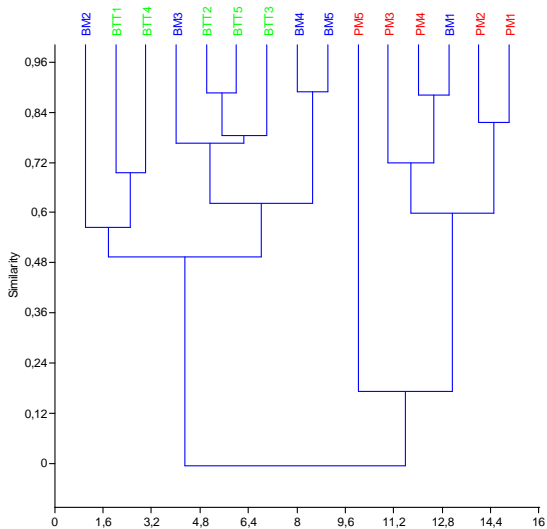
Figura 25 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de dioxinas excepto sitio PM1 (Coeficiente cofenético: 0,98)



Las variables, congéneres de dioxinas, que contribuyeron a la aparición de dos grupos, explican los dos grupos de sitios incorrelacionados entre si y fueron diferentes de las que explicaron los dos grupos generados sin descartar el sitio PM1 (figuras 25 y 26).

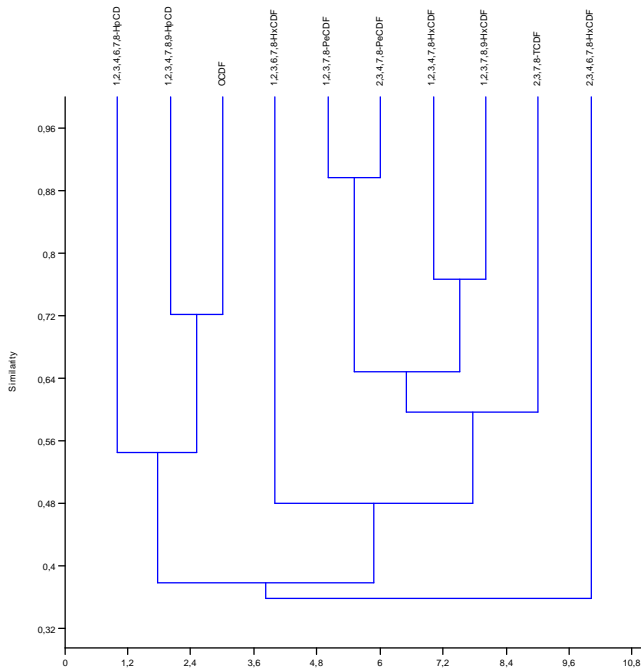
Figura 26 – Resultado del UPGMA para congéneres de dioxinas en función de sitios, excepto dato PM1 (Coeficiente cofenético: 0,88)

5.5.3 Congéneres de PCDF en masa en los quince sitios



Aparecieron dos grupos sin relación entre si, valor de r cercano a cero. Al segundo grupo pertenecen los sitios de la zona piloto y uno de la zona blanco de Minas (figura 27).

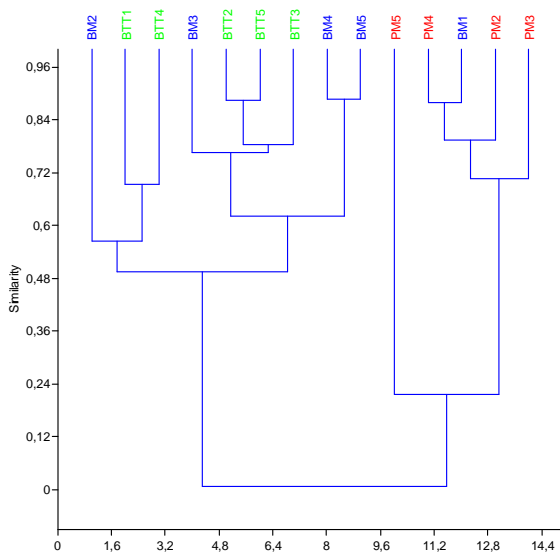
Figura 27 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de furanos (Coeficiente cofenético: 0,84)



Para los congéneres de furanos las agrupaciones no tuvieron buena definición ocasionando un bajo coeficiente de correlación cofenética que no hace confiable la representación de grupos obtenida (figuras 27 y 28).

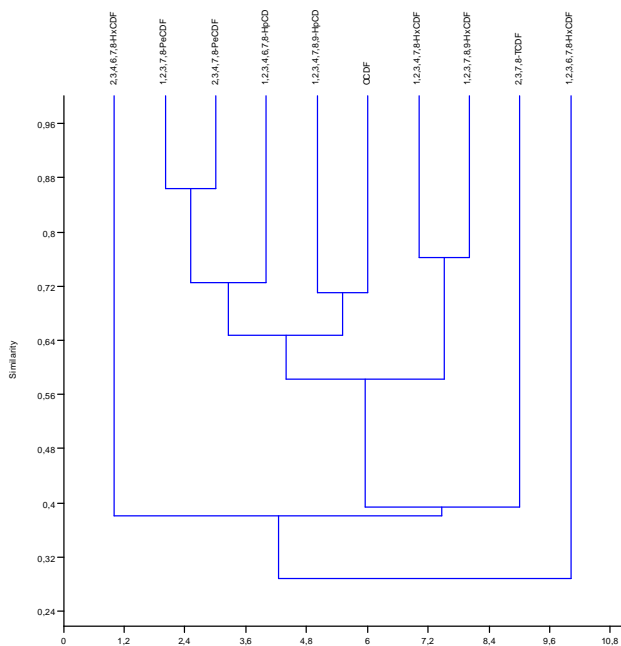
Figura 28 – Resultado del UPGMA para congéneres de furanos en función de sitios (Coeficiente cofenético:0,65)

5.5.4 Congéneres de PCDF en masa en los sitios excepto sitio PM1



Los resultados obtenidos descartando el sitio PM1, son similares a los obtenidos habiéndolo incluido. Se distinguieron los mismos dos grupos sin relación entre si, r cercano a cero (figura 29).

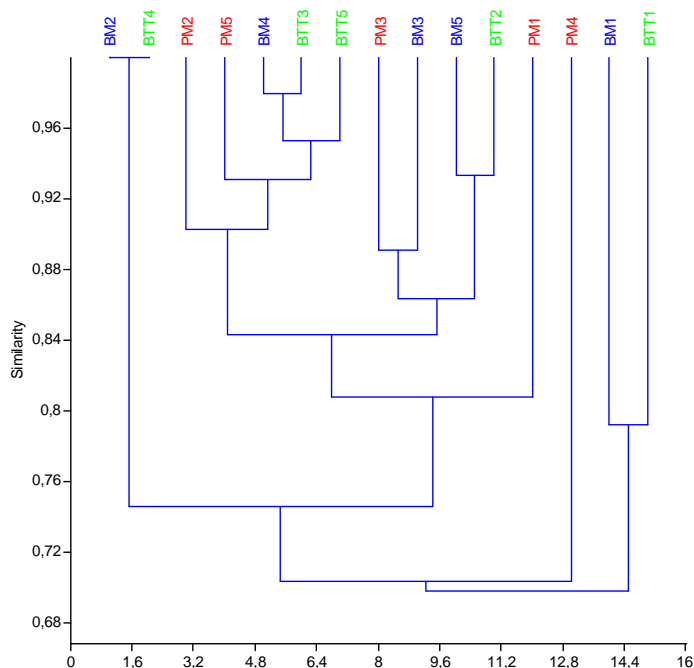
Figura 29 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de furanos (Coeficiente cofenético: 0,85)



Las agrupaciones de congéneres de furanos tampoco tuvieron buena definición descartando el dato anómalo (figura 30).

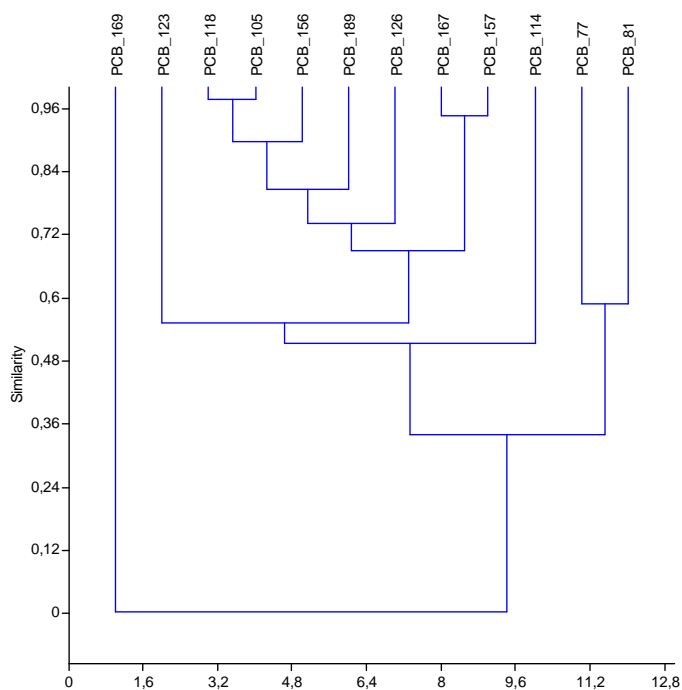
Figura 30 – Resultado del UPGMA para congéneres de furanos en función de sitios (Coeficiente cofenético 0,78)

5.5.5 Congéneres de PCB del tipo dioxinas, en masa en los quince sitios



Para los congéneres de PCB del tipo dioxinas, aparecieron dos agrupaciones que no tienen un patrón basado en las diferentes zonas. Un grupo estuvo integrado por PM4, BM1 y BTT1 (figura 31).

Figura 31 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de PCB tipo dioxinas (Coeficiente cofenético 0,74)

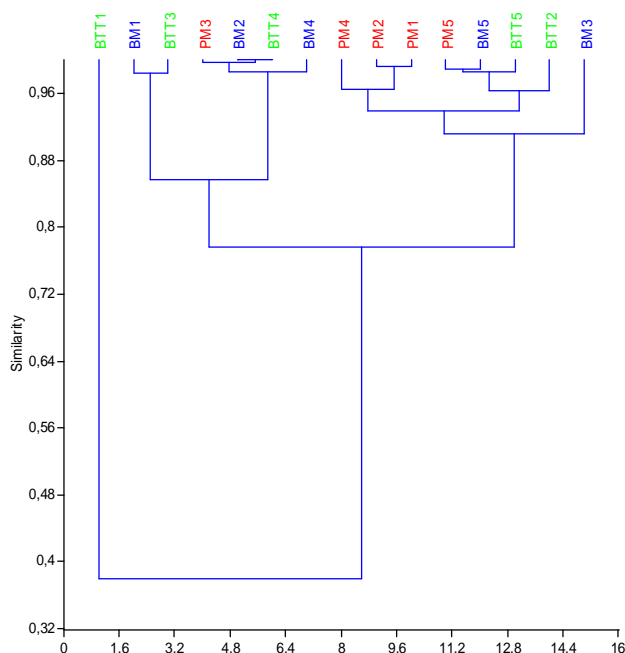


El PCB 169 aparece no correlacionado con el resto de los congéneres (figura 32).

La exclusión del dato de PM1 no introduce variaciones en el análisis de grupos para PCB tipo dioxinas.

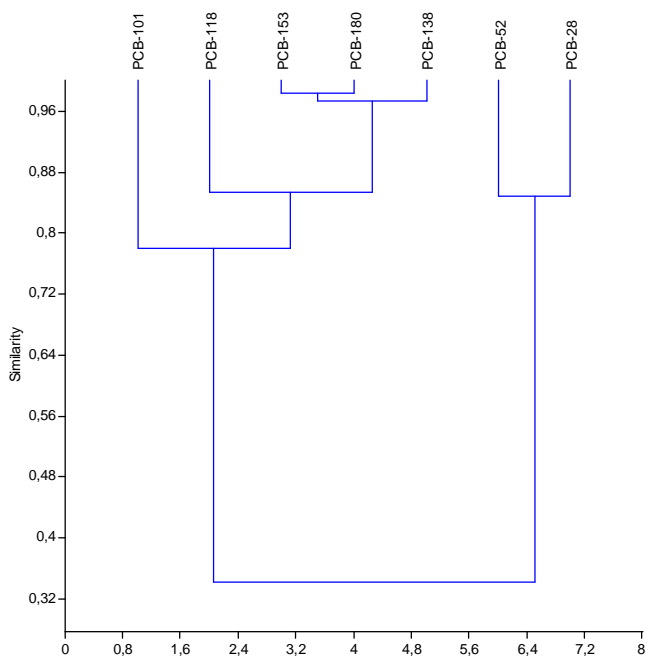
Figura 32 – Resultado del UPGMA para congéneres de PCB tipo dioxinas en función de sitios (Coeficiente cofenético 0,9055)

5.5.6 Congéneres de PCB marcadores en los quince sitios



El sitio BTT1 aparece separado, y se distinguieron dos grupos correlacionados integrados por sitios de zonas diferentes (figura 33).

Figura 33 – Resultado del UPGMA para sitios en función de congéneres de PCB marcadores (Coeficiente cofenético 0,87)



Se destacaron dos grupos de congéneres con buenas correlaciones dentro de cada uno de ellos. La exclusión del dato de PM1 no introduce variaciones en el análisis de grupos para PCB marcadores.

Figura 34 – Resultado del UPGMA para congéneres de PCB marcadores en función de sitios (Coeficiente cofenético 0,98).

5.6 Análisis estadístico

Tabla 27 – Resultados del test de normalidad y homogeneidad de varianzas ((*) datos transformados log, W = estadístico de Shapiro Wilk, ns: diferencias no significativas, ds: diferencias significativas- $p < 0,05$)

variable	Test de normalidad Shapiro Wilk			Test de homogeneidad de varianzas Levene	
	W	p	Significancia del test	p	Significancia del test
PCB marcadores ng/g de grasa (*)	0,923	0,211	ns	0,489	ns
ng EQT PCDD-F /kg de grasa (*)	0,982	0,098	ns	0,097	ns
ng EQT PCB /kg de grasa (*)	0,865	0,028	ds	0,018	ds
ng EQT totales /kg de grasa (*)	0,916	0,1695	ns	0,023	ds
ng PCDD /kg de grasa (*)	0,934	0,308	ns	0,858	ns
ng PCDF /kg de grasa	0,900	0,094	ns	0,648	ns
ng PCB tipo dioxinas /kg de grasa(*)	0,932	0,289	ns	0,298	ns
ng PCB 209 /kg de grasa (*)	0,901	0,100	ns	0,424	ns

Tabla 28 – Resultados del Análisis de Varianza (estadístico F y componentes de varianza expresados en porcentaje, ns: diferencias no significativas, ds: diferencias significativas- $p < 0,05$)

variable	Suma de Cuadrados Entre grupos	Suma de cuadrados Dentro de grupos	Cuadrados medios Entre grupos	Cuadrados medios Dentro de grupos	F	p	Significancia del test	Componentes de varianza %	
								Entre zonas S_A^2	Dentro de zonas S^2
PCB marcadores ng/g de grasa	0,419	1,542	0,210	0,128	1,631	0,236	ns	11 %	89 %
ng EQT PCDD-F /kg de grasa	0,747	1,546	0,374	0,129	2,895	0,094	ns	28%	72 %
ng PCDD /kg de grasa	0,109	1,701	0,055	0,142	0,386	0,688	ns	11%	89%
ng PCDF /kg de grasa	6879	7561	3439	630	5,459	0,021	ds	47%	53%
ng PCB tipo dioxinas /kg de grasa	0,280	1,250	0,140	0,104	1,345	0,297	ns	6,5 %	93,5 %
ng PCB totales /kg de grasa	0,423	1,503	0,212	0,125	1,688	0,226	ns	12 %	88%

En el Análisis de varianza (ANVA) (tabla 28), la variabilidad en el total de los datos es aportada por diferencias dentro de las zonas. La excepción fue el contenido en masa de furanos que no presentó igualdad de medias, y tanto la variabilidad entre las zonas como dentro es relevante (tabla 28). Para ésta variable, ng PCDF /kg de grasa, la aplicación del test de Tukey (tabla 29), mostró diferencias entre las medias de las zonas Piloto Minas y Blanco de Treinta y Tres. En ésta última la muestra de huevos tiene una media del contenido de masa de furanos notoriamente mayor.

Tabla 29 - Resultado del test de Tukey, ng PCDF /kg de grasa (valores encima de la diagonal: probabilidad p, valores por debajo de la diagonal: estadístico Q, ds: diferencias significativas)

	PM	BM	BTT
PM		0,92	0,03 (ds)
BM	0,57		0,06
BTT	4,27	3,70	

Las distribuciones de las variables ng EQT PCB /kg de grasa y ng EQT totales /kg de grasa no cumplieron con los requisitos para aplicar el ANVA (tabla 27), por lo tanto se aplicó el análisis de varianza no paramétrico de Kruskal Wallis (tabla 30)

Tabla 30 - Resultados del test de Kruskal Wallis.

variable	test de Kruskal Wallis			Significancia del test
	grupos	H	p	
ng EQT PCB /kg de grasa	3	0,735 (Hc = 0,736)	0,693	ns
ng EQT totales /kg de grasa	3	5,82	0,054	ns

En resumen, de las variables analizadas (tabla 28), sólo el contenido en masa de ng PCDF /kg de grasa, presentó diferencias significativas en el conjunto de los quince datos con el nivel de confianza asumido del 95 %. Los mayores componentes de varianza se detectaron dentro de zonas, excepto para la variable ng PCDF /kg de grasa, que es la única que tuvo el mayor componente de varianza entre zonas.

Cabe destacar que al aplicar el test no paramétrico de Kruskal Wallis, se pierde la influencia de datos anómalos porque dicho test trabaja asignando rangos a las variables. Esto se ve claramente en el contenido de ng totales de EQT / g de grasa, para el que se tiene un dato anómalo en la zona piloto de Minas y sin embargo el test no encuentra diferencias significativas con los restantes sitios. Esto no le quita potencia al test, simplemente debe tenerse claro la utilidad de la herramienta al momento de evaluar los resultados.

6 DISCUSIÓN

En todos los sitios muestreados, el valor de **PCB marcadores** estuvo por debajo del valor máximo de referencia, incluso del que se encuentra a nivel de borrador en la normativa europea, específico para huevos de gallina. Se obtuvieron en esta oportunidad, valores de PCB marcadores inferiores al obtenido en el estudio de IPEN en 2005.

Los perfiles obtenidos, que no presentaron variaciones relevantes entre las diferentes zonas, exceptuando un dato en la zona blanco de Treinta y Tres, son comparables a los obtenidos por Van Overmeire para huevos de gallinas camperas en Bélgica. Sin embargo los niveles encontrados en este estudio en Uruguay, son significativamente menores (Van Overmeire et al, 2005; 2006). En Irlanda se informaron valores de PCB marcadores en gallinas camperas, similares a los obtenidos en el presente estudio (Tlustos et al, 2004).

Lo más destacable para esta familia de compuestos se observó en el Análisis de componentes principales donde dos sitios se despegaron del resto. En uno de ellos, el PM2, fue por su mayor contenido total de PCB marcadores, y en el BTT1 se debió al contenido relativamente elevado de PCB 28. No se encontraron posibles causas que expliquen este comportamiento.

Para los niveles de **EQT** de compuestos del tipo dioxinas, **PCDD/F** y **PCB del tipo dioxinas**, se tiene una situación diferente con superación de los valores de referencia en varios sitios.

En la **zona blanco de Treinta y Tres**, los cinco sitios muestreados superaron el límite máximo para PCDD/F, tres de ellos superaron además el límite para la suma de PCDD/F y PCB del tipo dioxinas. El principal aporte de EQT en esta zona, se debe a PCDD/F, no superándose los umbrales de intervención para PCB del tipo dioxinas en ninguno de los cinco datos.

El alimento suministrado como complemento en todos los sitios de esta zona es maíz, una vez al día en la mayoría de los casos. Los niveles de contaminantes en este alimento deberían ser muy elevados para que su aporte en los huevos se deba a su consumo por las gallinas. Por ello, en primera instancia se presume que el suelo y los organismos presentes en él, son la fuente de los niveles de contaminantes encontrados en los huevos de la zona blanco de Treinta y Tres.

Dado el perfil de contaminantes hallado en esta zona, como fuentes de contaminación primaria se manejan dos posibles, el acceso de las gallinas a cenizas de quema, y el uso pasado o presente de plaguicidas clorados. En el Análisis de componentes principales se visualiza la predominancia de congéneres de furanos en los sitios de la zona.

En la muestra que tiene el mayor contenido en EQT, hay un espacio con restos de quema de residuos y cenizas de quema de leña para calefacción, donde las gallinas se despiojan.

En todos los sitios muestreados en Treinta y Tres, se utiliza leña para calefacción o cocina, en tres de ellos se queman residuos en el predio. Las cenizas se disponen en el terreno y las gallinas tienen diferentes grados de acceso a ellas.

Las actividades de quema a cielo abierto se consideran prácticas inadecuadas, entre otros, por la liberación de dioxinas y furanos, en los gases o en los residuos de la quema (Gullet et al, 1999; Lemieux 2000, Hedman et al, 2005). El uso de leña como combustible ha sido identificado como posible contaminante del suelo con compuestos del tipo dioxinas por las cenizas de fondo o más probablemente por las cenizas volantes, con predominancia de congéneres HpCDD/Fs y OCDD/Fs, sin embargo la presencia del preservante de maderas, pentaclorofenol, muestra el mismo patrón. (Masunaga et al, 2001; Wyrzkowska et al, 2009). También la quema de residuos no domésticos como plásticos, textiles, entre otros. Asimismo en esta zona, el aporte de EQT, se corresponde con el hallado en cenizas de quema doméstica de leña, con predominancia de PCDF, seguido por PCDD, y PCB del tipo dioxinas (Wyrzkowska et al, 2009). Esta distribución de predominancia de familia de compuestos ha sido reportada también para quema de residuos y quemas forestales (Collet et al, 2006). Igualmente, la práctica de dispersar cenizas en el predio se ha identificado como una posible fuente de estos compuestos (Kijlstra et al, 2007).

Aunque los niveles de contaminantes encontrados en cenizas y algunos suelos en los que se realizan quemas de residuos domésticos comunes, no presenten altos valores de contaminantes orgánicos persistentes (Fiedler et al, 2007), la exposición a estos suelos y las cenizas, produce la bioacumulación de los contaminantes. Principalmente en las zonas rurales, en las que el tipo de residuos que se quema no pueden considerarse sólo como domésticos, dado que en general están compuestos por todo aquello combustible que pasa a ser un residuo en la vivienda. Niveles muy bajos de contaminantes orgánicos persistentes en suelo conducen a niveles elevados en huevos (Traag et al, 2002).

Durante el relevamiento se consultó sobre el uso de plaguicidas actual y pasado en los sitios muestreados, en ninguno se indicó que se utilizaran a pesar de que en varios de ellos se tienen pequeñas quintas. Sin embargo, el uso de plaguicidas clorados no puede descartarse como posible fuente de dioxinas y furanos en las muestras de Treinta y Tres. Todas las muestras tienen el congénere 1,2,3,4,7,8 HxCDF que ha sido identificado como indicador de producción o uso de plaguicidas clorados (Wölz et al, 2008). Asimismo, dada la persistencia de estos compuestos en el ambiente, su uso pudo haber sido décadas atrás y aún permanecer en el suelo. Estudios recientes indican que la luz solar puede inducir a la formación de dioxinas y furanos a partir de compuestos clorados presentes en el suelo (4th Expert meeting to further develop the standardized toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases, Geneva, Switzerland, 1-3 december 2009).

Cabe destacar que la presencia del 1,2,3,4,7,8 HxCDF y el 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF han resultado predominantes en masa también en quema doméstica de residuos (Gullet et al, 1999).

Por lo expuesto, el patrón de contaminantes hallado en el blanco de Treinta y Tres, hace presumir que puede existir más de una fuente de contaminación del suelo.

En la **zona blanco de Minas** ninguno de los cinco sitios supera el límite máximo de la norma de referencia, y dos de ellos, superan el umbral de intervención para PCDD/F. En cuatro de los sitios se utiliza leña como fuente de calefacción o cocina, y se disponen las cenizas en el terreno. Las gallinas tienen, en diferentes grados, acceso a estas cenizas. En dos de los sitios se queman residuos en el predio, en uno de ellos que no utiliza leña como combustible, las cenizas de la quema de residuos se usan como abono en el campo.

En la **zona piloto de Minas**, en cuatro muestras, los valores hallados de EQT estuvieron por debajo de los niveles máximos de la normativa europea y de los encontrados en estudios de huevos de gallinas camperas. En uno de estos sitios se superaron los umbrales de intervención para PCDD/F, y para PCB del tipo dioxinas.

Más allá de lo que surge del tratamiento estadístico de los datos, que con un nivel de confianza del 95%, el total de los quince sitios, pertenecen a una misma población, un dato en la zona piloto de Minas superó ampliamente los niveles máximos de referencia de la normativa europea, para PCDD/F y para PCDD/F + PCB del tipo dioxinas. Este sitio constituyó un dato anómalo para la zona. En el Análisis de componentes principales para dioxinas, se aprecia claramente el aporte del sitio al CP1 que explica la mayoría de la varianza total. Cuando se descarta este dato se observó una distribución más homogénea en los aportes de cada congénere a los componentes principales. En referencia a los furanos, el ACP mostró el comportamiento de este sitio más asimilable a los de la zona blanco de Treinta y Tres, que a los restantes de la zona piloto. Es el sitio que tiene menor número de gallinas de todos los sitios muestreados, 4 o 5 animales, siendo las de mayor edad de todos ellos, asimismo en el lugar se encontraban funcionando motores diesel. Sin embargo, la edad de las gallinas no se considera que sea la causa del elevado valor de EQT en los huevos. Tampoco al uso de maquinaria se le puede atribuir los valores elevados en el sitio, ya que otros lugares muestreados sobre rutas de moderado y alto tránsito, no presentaron valores superiores a los de su zona correspondiente.

Posiblemente haya una causa de contaminación puntual dada la diferencia tanto en los niveles como en el perfil de congéneres de esta muestra con los demás datos de la zona, ubicados a 600 y 700 m en la dirección del viento predominante y de la pluma de emisiones de las plantas de clinker, especialmente de la de ANCAP. En este sitio existe un área destinada a quinta, no se indicó el uso de plaguicidas, sin embargo, caben las mismas consideraciones que las hechas para la zona de Treinta y Tres. El congénere 1,2,3,4,7,8 HxCDF fue el predominante en la muestra de huevos del sitio , y

como se mencionó, ha sido identificado como indicador de producción o uso de plaguicidas clorados. Del estudio de Wölz et al se desprende que no es un congénere que se favorezca en los procesos de incineración (Wölz et al, 2008), como los que se darían en la industria cementera por las elevadas temperaturas de operación. Asimismo ha sido identificado por Hedman et al en emisiones de quema de residuos a cielo abierto (Gullet et al, 1999). Por lo tanto no puede atribuirse los niveles hallados en este sitio a la presencia de las plantas de clinker. Como los huevos de las gallinas propias no eran suficientes para el consumo familiar, se tenían además huevos comprados que estaban separados. Esto es beneficioso para disminuir los niveles de ingesta de estos contaminantes.

La comparación con otros estudios realizados en huevos tiene limitantes que deben tenerse en cuenta, en algunos casos no aportan la información necesaria para una comparación fehaciente o se realizaron los estudios en otras condiciones, diferente método analítico, entre otras variables. En algunos estudios, por la antigüedad del dato previo a la incorporación de estos contaminantes en la normativa, los resultados se expresan en EQT Internacionales en lugar de EQT OMS, además los PCB del tipo dioxinas se incorporaron posteriormente en la norma. Asimismo, dependiendo del clima y latitud del país, las gallinas estarán expuestas al suelo distintas cantidades de horas al día, lo que afecta los niveles de contaminantes transferidos a los animales. En países como Holanda, la diferencia en horas de exposición varía un 100 % entre invierno y verano (Kijlstra et al, 2007).

Otro aspecto a considerar, es que al momento de identificar las posibles fuentes de contaminación, más allá de los contaminantes provenientes de una fuente, las gallinas tienden más a acumular a los de menor contenido de cloro (Shuler et al, 1996), pudiendo quedar camuflados los congéneres característicos de una fuente emisora.

Dentro de estas limitantes, los resultados obtenidos en Uruguay son similares o inferiores a los valores obtenidos en estudios realizados en huevos de gallinas camperas, en Holanda (Traag et al, 2002), en Irlanda (Tlustos et al, 2004), en Suiza (Schuler et al, 1997), en Bélgica (Van Ovemeire et al, 2009). En estudios realizados en sitios con elevados nivel de contaminación, se han detectado en huevos de gallinas de campo, niveles muy superiores a los hallados en la zona piloto de Minas, en Francia (Pirard et al, 2004).

Respecto a los valores obtenidos por el muestreo de IPEN en el año 2005 en la zona piloto de Minas, los resultados obtenidos en este estudio arrojan una media superior para PCDD/F, e inferior para PCB del tipo dioxinas. Exceptuando el dato anómalo obtenido en una de las muestras, la media actual es inferior para PCDD/F y aún menor para PCB del tipo dioxinas. Lo más destacable entre ambos estudios, es la diferencia en los aportes de EQT de PCB del tipo dioxinas. En el de 2005 predominó

esa familia de compuestos, y en el muestreo de 2009 se obtiene predominancia de PCDD/F, excepto en uno de los sitios.

Como se mencionó, del análisis estadístico se desprendió que el conjunto de datos del total de sitios de las tres zonas, pertenecen a una misma población. Tanto los niveles de ng EQT / kg de PCDD/F y PCB del tipo dioxinas, como de ng / g de PCB marcadores, no presentaron diferencias significativas con un nivel de confianza del 95 %. Por ello, no puede afirmarse que la presencia de las plantas de producción de clinker afecten los valores de estos contaminantes en la matriz seleccionada como indicador de contaminación. Esto, en lo que se refiere a su aptitud para el consumo, ya que los valores en EQT implican afectar a cada congénere por un Factor Equivalente de Toxicidad (FET), quedando algunos congéneres camuflados en el aporte de EQT, dado sus bajos FET. Considerando los niveles de contaminantes en masa, tampoco se observan diferencias significativas, excepto para el contenido de furanos que resulta mayor en el blanco de Treinta y Tres. Los patrones dominados por furanos han sido reportados en análisis de contaminantes emitidos durante procesos de combustión (Hedman et al, 1999; Collet et al, 2006; Moche et al 1998).

Para evaluar si en la zona piloto la presencia de las cementeras afecta al perfil de los compuestos, más allá de su aptitud para el consumo, y analizar sobre las posibles fuentes de contaminación, es relevante comparar los valores de contaminantes obtenidos, en unidades de masa, ng / kg de grasa.

Los perfiles de congéneres de PCDD/F, expresados en porcentaje en masa no tuvieron un patrón característico para el total de sitios, ni para los sitios de cada zona estudiada. En cuatro de los cinco sitios de la zona piloto (excepto el dato anómalo), el congénere del grupo que apareció en mayor porcentaje en masa es la OCDD, también este fue el predominante en dos de los cinco sitios en el blanco de Minas, el OCDF es el mayoritario en los tres restantes. Para el blanco en Treinta y Tres, en los cinco sitios apareció el OCDF como mayoritario en masa. La predominancia de la OCDD en huevos provenientes de diferentes tipos de cría, ha sido reportada por algunos autores (Furst et al, 1993; Llobet et al, 2002, Pussemier et al, 2004, Schoeters et al, 2006). La 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD es un congénere cuyo contenido en masa apareció en segundo lugar en cuatro sitios de la zona piloto y en dos del blanco de Minas, seguido a la OCDD. En monitoreos de calidad de aire en zonas remotas y zonas rurales de EUA, se encontró predominancia de estos dos congéneres, OCDD y 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD (Cleverly et al, 2004). Asimismo, estos han sido reportados en muestras de arcillas adjudicándoles la posibilidad de que sean de origen natural (Ferrario et al, 2000). En ese mismo estudio y en el de Masunaga et al, 2001, se mencionan a la OCDD y la 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD como predominantes en formulaciones de Pentaclorofenol. Cabe destacar que el uso de este producto no

esta prohibido en Uruguay y que al menos hasta el año 2005 se constató su uso en preservación de madera de pino (MVOTMA, 2005). Esto muestra la variedad de fuentes que pueden originar los perfiles encontrados.

Sobre los PCB del tipo dioxinas, y los aportes en masa de cada uno de los doce congéneres, se observó un patrón similar para el total de los sitios. El orden de predominancia de los congéneres es PCB 118, seguido de PCB 105 y en tercer lugar PCB 156, con excepción de un sitio en la zona de Treinta y Tres en el que el congénere en tercer lugar es el PCB 77. El PCB 118 aportó en el total de los sitios, entre el 38 y 57 % al contenido de PCB del tipo dioxinas, con una media y mediana de 49 %. Un estudio realizado en Bélgica, en huevos de gallinas expuestas al suelo (Van Overmeire et al, 2009), muestra el mismo patrón de predominancia, y el mismo porcentaje de aporte del PCB 118. En el monitoreo hecho en aire en zonas remotas y en zonas rurales de EUA, se ha encontrado también, predominancia de los congéneres PCB 118 y PCB 105 (Cleverly et al, 2004).

En los estudios sobre las emisiones de plantas productoras de clinker realizados por Fabrellas et al. (2002) y Abad et al (2005) y, se concluyó que en el total de ng de PCDD/F y de I EQT, predomina la contribución de furanos, principalmente los congéneres 2,3,7,8 TCDF y 2,3,4,7,8 PeCDF en IEQT. Para hacer la comparación, se presentan en los Anexos 6 y 7, los órdenes de predominancias en unidades de I EQT y de masa para las muestras de huevos. En la zona piloto, en contenido I EQT, el congénere 2,3,4,7,8 PeCDF resultó el de mayor predominancia en cuatro de los cinco sitios, siendo no detectable en el quinto, en el cual el 2,3,7,8 TCDF fue el mayoritario. Para este último sitio debe tenerse en cuenta que los niveles de dioxinas y furanos son muy bajos, por lo que los límites de detección pudieron afectar a la interpretación de los resultados.

En la zona blanco de Minas, el 2,3,4,7,8 PeCDF fue el primero en cuatro de los cinco sitios, siendo no detectable en el restante, que también tuvo niveles muy bajos de dioxinas y furanos. El 2,3,7,8 TCDF apareció en segundo lugar en cuatro de los sitios, y como tercero en el restante.

Para el blanco de Treinta y Tres, en los cinco sitios apareció como predominante el 2,3,4,7,8 PeCDF, y el 2,3,7,8 TCDF se detectó en todos ellos.

El patrón de congéneres presenta diferencias en los quince sitios, excepto la predominancia del 2,3,4,7,8 PeCDF (en I-EQT) en la mayoría de ellos, y no se observa una tendencia definida sobre la predominancia de ambos congéneres identificados por Fabrellas, como los mayoritarios de las plantas productoras de clinker.

Al momento, para ambas cementeras, se dispone de una medición de PCDD/F en boca de chimenea, para diferentes condiciones de alimentación de combustibles en los hornos. Los resultados obtenidos estuvieron significativamente por debajo del estándar utilizado como referencia de 0,1 ng EQT/Nm³ de la Directiva 2000/76 de la Unión Europea y fueron comparables o inferiores a los obtenidos en monitoreos sistemáticos realizados en plantas productoras de clinker co-incineradoras de residuos en España, (Abad et al, 2005).

En la planta de ANCAP el monitoreo se realizó en el horno 2. Del total de los 17 congéneres de PCDD/F, se informaron, en las tres corridas, la 2,3,7,8 TCDF por debajo del límite de cuantificación, la OCDD un 10 % sobre el límite de detección para una de las corridas y por debajo del límite de cuantificación en las otras dos, y la 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD por debajo del límite de cuantificación en una de las corridas. Los restantes congéneres no fueron detectados, asumiendo estos congéneres como su límite de detección, se tiene el límite superior de emisión en el rango de 0,007 a 0,009 ng EQT/Nm³. El límite inferior está en el rango de 0,00008 a 0,004 ng EQT/Nm³.

En la CUCPSA, en una de las corridas solo se detectó el 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF que se informó como la máxima concentración estimada posible por interferencia en la muestra, en la segunda corrida se informó el mismo furano y la OCDD que se encontraron en una cantidad inferior al límite de cuantificación, en la tercera corrida de los 17 congéneres, se detectó el 2,3,7,8 TCDF. El límite superior de emisión resultó en el rango de 0,009 a 0,01 ng EQT/Nm³, y el inferior entre 0,00005 y 0,0016.

Más allá de los diferentes niveles de estos contaminantes que puedan tener los huevos de gallinas camperas en Uruguay, de los resultados se presume que en nuestro país constituyen una fuente de contaminación para sus consumidores, como se ha demostrado en estudios a nivel internacional. Dentro de los objetivos no se estableció determinar la ingesta de contaminantes de las personas que habitan los sitios muestreados o el riesgo de exposición, dado que ello requiere un estudio completo de la dieta y niveles presentes en los diferentes alimentos (Llobet et al, 2002). Sin embargo por el elevado valor encontrado en una muestra de la zona piloto en Minas, 25,5 ng EQT OMS/kg grasa, se estimó la ingesta por consumo de estos huevos. Asumiendo un peso corporal de 70 kg, el consumo diario de un huevo con un contenido de grasa del 13,5 %, representa una ingesta semanal de 21 pg EQT OMS/kg corporal, lo que supera la ingesta total semanal (TWI) de 14 pg EQT OMS/kg corporal, máximo establecido por el Comité científico europeo dedicado a alimentos. Esto hace no recomendable su ingesta. Como referencia, dicho Comité estima que en los países europeos el promedio de ingesta para compuestos del tipo dioxinas es de 1.2 – 3.0 pg/kg bw por día, con lo que una población considerable de Europa supera la ingesta semanal establecida (European Commission,

2001, pp 17). En el caso del sitio anómalo en la zona piloto, el valor se supera con el consumo sólo de un huevo diario, sin tener en cuenta la ingesta de contaminantes aportados por otros alimentos.

7 CONCLUSIONES

Los valores obtenidos de EQT de PCDD/F, y PCB son comparables o inferiores a los encontrados en otros países en estudios de huevos de gallinas criadas a campo.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos en las denominadas zonas blanco, se concluye que los niveles de EQT de compuestos del tipo dioxinas y PCB marcadores, utilizando como matriz indicadora los huevos de gallinas criadas a campo, no están afectados por la presencia de las plantas de clinker.

Asimismo se concluye que los huevos de gallinas camperas son una fuente de contaminación por ingesta en Uruguay. Los resultados obtenidos no pueden considerarse como niveles a los que está expuesta la población uruguaya por ingesta de huevos, dado que los que se consumen provienen de gallinas con diversos tipos de cría. Excluyendo el dato anómalo en la zona piloto de Minas, se puede asumir que los niveles basales están en el rango de 1,4 a 9,4 ng EQT OMS / kg grasa para el total de dioxinas, furanos y PCB del tipo dioxinas. Los PCB marcadores se encuentran entre 1 y 20 ng / g grasa.

En la zona del blanco de Treinta y Tres, se presume que los niveles de contaminación en los huevos, provienen de las actividades de quema en el predio, disposición de cenizas en el terreno, o del uso actual o pasado de plaguicidas clorados.

Dado que en la zona piloto se detectó un sitio con niveles que superan ampliamente los máximos de la normativa europea y que constituye un dato anómalo, se sugiere profundizar los estudios en el sitio y sus alrededores. No se puede adjudicar a la presencia de las cementeras, los niveles en este sitio, dado los hallados en otros cuatro sitios próximos a este, y considerando que las emisiones de las plantas de clinker, por su porte, no pueden afectar puntualmente a un sitio. Por ello se plantea profundizar en el relevamiento de información sobre usos pasados en el sitio. Asimismo ejecutar un nuevo muestreo de huevos en el lugar para confirmar el dato obtenido, y el muestreo de suelo en las inmediaciones del sitio y en la zona blanco de Minas, incorporando indicadores de uso de plaguicidas clorados. Comparar los perfiles de los congéneres presentes en huevo con los presentes en el suelo aportaría información sobre el origen de los contaminantes (Fiedler et al., 2000). Para las gallinas criadas a campo, estos compuestos se transfieren rápidamente del suelo al huevo, habiendo relación entre los congéneres presentes en ambas matrices (Pussemier et al, 2004; FEDNA, 2001).

Se requieren estudios sistemáticos en los que se puedan identificar las fuentes de contaminación para actuar sobre ellas y disminuir el riesgo de exposición a los compuestos del tipo dioxinas principalmente en consumidores de huevos de gallinas camperas (Schoeters et al, 2006). Sin embargo, existen prácticas que se han identificado como fuentes de contaminación y no se requieren estudios adicionales para desestimularlas. Entre ellas, la quema de residuos a cielo abierto, la

aplicación de cenizas en los suelos a los que acceden animales de granja, y el uso de plaguicidas clorados.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abad E., Martínez K., Rivera J.. 2005. Estudio de los niveles de emisión de dioxinas a la atmósfera procedentes de plantas cementeras que utilizan combustibles alternativos durante la producción de clinker. Revista Facultad de Ingeniería N 33, pp 120 a 130.
- Alcock R, Behnisch P., Jones K., Hagenmaier H., 1998. Dioxin like PCB in the environment-human exposure and the significancia of sources. Chemosphere, vol 37 N 8, pp 1457 – 1472.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 1999. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Polychlorinated biphenyls.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 2002. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Dioxins and Furans.
- Cleverly D., Schaum J., Schwee G., Beckur J., Winters D., 1997. The Congener Profiles of Anthropogenic Sources of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Chlorinated Dibenzofurans in ithe United States. Organohalogen Compounds, Vol 32, pp 430-435.
- Cleverly D.. The historical sources and activities associated with dioxin like compounds and POPs in the environment. 2000. Organohalogen Compounds, Vol 46, pp 27-30.
- Cleverly D., Winters D., Ferrario J., Riggs K., Hartford P., Joseph D, Wisbith T., Dupuy A., Byrne Ch.. 2004. Atmospheric measurements of CDDs, CDFs and coplanar PCBs in rural and remote locations of the United States in the year 2001 from the National dioxin air monitoring network (NDAMN). Organohalogen Compounds, Vol 66, pp 2166-2171.
- Cochran, W.G., and C. Cox. 1957. Experimental designs, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- Collet, S., Fiani, E.. 2006. PAH, PCB and PCDD/F emissions from simulated forest and landfill fires. Presented at Dioxin 2006, 21-25 August 2006, Oslo, Norway
- Commission European, Scientific Committee on Food, Risk Assessment Of Dioxins and Dioxin-Like PCBs in Food, 30 de mayo de 2001.
- Chang R. Hayward D., Goldman L., Harnly M., Flattery J., Stephens R. , 1989. Foraging farm animals as biomonitors for dioxin contamination. Chemosphere, vol 19 N 1-6 pp 481 – 486.

CSIC. 2004. Diagnóstico de la situación ambiental del entorno del campo de Gibraltar.

DINAMA-MVOTMA. Departamento de sustancias peligrosas. Departamento normalización técnica (laboratorio), Octubre de 2005. Capacidad analítica de Uruguay en contaminantes orgánicos persistentes, situación y perspectivas.

DOCE, Diario Oficial de las Comunidades Europeas. 1999. Directiva CE 1999/449, 9 de julio de 1999.

DOCE, Diario Oficial de las Comunidades Europeas. 2001. Reglamento N° 2375/2001, 29 de noviembre de 2001.

DOUE, Diario Oficial de la Unión Europea. 2004. Reglamento CE N° 684/2004, 13 de abril de 2004.

DOUE, Diario Oficial de la Unión Europea. 2004. Reglamento CE N° 854/2004, 29 de abril de 2004.

DOUE, Diario Oficial de la Unión Europea. 2004. Reglamento CE N° 2004/704, 11 de octubre de 2004.

DOUE, Diario Oficial de la Unión Europea. 2006. Reglamento CE N° 199/2006, 3 de febrero de 2006.

DOUE, Diario Oficial de la Unión Europea. 2006. Directiva N°2006/13, 3 de febrero de 2006.

DOUE, Diario Oficial de la Unión Europea. 2006. Recomendación CE N°2006/88, 6 de febrero de 2006.

DOUE, Diario Oficial de la Unión Europea. 2006. Recomendación CE N°2006/794, 16 de noviembre de 2006.

DOUE, Diario Oficial de la Unión Europea. 2006. Reglamento CE N°1881/2006, 19 de diciembre de 2006.

DOUE, Diario Oficial de la Unión Europea. 2006. Reglamento CE N°1883/2006, 29 de abril de 2006.

EFSA (European Food Safety Authority), EFSA Journal (2005) 284, 1 – 137, 8 November 2005. Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the Commission related to the presence of non Dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food.

http://www.efsa.eu.int/science/contam/contam_opinions/1229/contam_op_ej284_ndl-pcb_en1.pdf

European Commission, Brussels, BIPRO, August 2005. Study to facilitate the implementation of certain waste related provisions of the Regulation on Persistent Organic Pollutants (POPs).

- Fabrellas B., Ruiz M., Abad E., Rivera J., Sanz P., 2002. First evaluation of PCDD/Fs releases to the atmosphere from the manufacture of cement in Spain. *Organohalogen Compounds* Vol. 56, pp 139 a 142
- FAO-OMS, 25 – 28 de febrero de 2002. Conferencia paneuropea sobre calidad e inocuidad de los alimentos. Budapest, Hungría,
<http://www.fao.org/DOCREP/MEETING/004/X6865S.HTM>
- FEDNA (Fundación española para el desarrollo de la nutrición animal); García M. Gorracategui. 2001. Seguridad alimentaria: dioxinas.
<http://www.etsia.upm.es/fedna/capitulos/2001CAPVIII.pdf>
- Ferrario J., Byrne Ch., Cleverly D.. 2000. Summary of evidence for the possible natural formation of dioxins in mined clay products. *Organohalogen Compounds*, Vol 46, pp 23-26.
- Fiedler, Heidelore, Mangwiro A., Hovemann A., Moudachirou M. Ahilhan F., Morakapi CS. 2007. Concentrations of unintentional POPs in soils and ashes from Benin, Africa. *Organohalogen Compounds*, Vol 69, pp 311-314.
- Fiedler, Heidelore; Hutzinger, Otto; Welsch-Pausch, Kerstin; Schmiedinger, Andreas, September 2000. Evaluation of the Occurrence of PCDD/F and POPs in wastes and their potential to enter the foodchain, p. 55.
http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/pdf/001_ubt_final.pdf
- Food Safety Authority of Ireland, March 2004. Investigation into levels of Dioxins, Furans, PCB and some elements in battery, free-range, barn and organic eggs.
- Fürst P., Fürst C., Wilmers K. 1993. PCDD-PCDF in commercial chicken eggs - dependence on the type of housing. *Organohalogen Compounds*, Vol 13, pp 31-34.
- Gullett B., Lemieux P., Lutes Ch, Winterrowd Ch, Winters D.. PCDD/F emissions from uncontrolled, domestic waste burning. *Organohalogen Compounds*, Vol 41, pp 157-160.
- Hammer, Ø., Harper, D.A.T. and Ryan, P.D. 2001. PAST: PAleontological STatistic software Packaged for education and data analysis. *Paleontologia Electronica* 4(1):9 pp), versión 194, octubre 2009.

- Hedman B., Näslund M., Nilsson C., Marklund S..2005. Emissions of Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans and Polychlorinated Biphenyls from Uncontrolled Burning of Garden and Domestic Waste (Backyard Burning) Environ. Sci. Technol., Vol, 39 (22), pp 8790–8796.
- Holt E., Vetter W., Symons R., Stevenson G., Weber R., Gaus C. 2009. Assessing pesticides as a source of dioxinas to the Australian environment. Organohalogen Compounds, Vol 71, pp 802-807.
- IARC - Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7: (1987) (p. 322)
<http://www-cie.iarc.fr/htdocs/monographs/suppl7/polychlorinatedbiphenyls.html>
- IARC - Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol.: 69 (1997) (p. 33)
<http://www-cie.iarc.fr/htdocs/monographs/vol69/dioxin.html>.
- IPCS, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, 1989. Environmental Health Criteria 88. Polychlorinated dibenzo para dioxins and dibenzofurans, Geneva.
- IPCS, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization Geneva, 1993. Environmental Health Criteria 140. Polychlorinated biphenyls and terphenyls (second edition),.
- IPEN, Di Gangi, Jopseph; Petrlik, Jindrich, April 2005.The egg Report.
- IPEN, REDES-AT, RAPAL, Arnika Association, Abril de 2005.Contaminación de huevos de gallina con dioxinas, PCBs y hexaclorobenceno cerca de plantas de cemento en Minas, Uruguay.
- Kijlstra A., 2004. The role of organic and free poultry production systems on the dioxin levels in eggs. Proceedings of the 3rd. SAFO Workshop, September 2004, Falenty. University of Reading, Reading, pp 83-90.
- Kijlstra A., Traag W., Hoogenboon A..2007. Effect of flock size on dioxin levels in eggs from chickens kept outside. Poultry Science Association, vol 86, pp 2042 – 2048.
- Kutz Frederick W., Barnes Donald G., Bottimore David P., Greim Helmut, Bretthauer Erich W., 1990. The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Chemosphere Vol 20, Nos 7-9, p 751-757
- Lemieux P..2000. Emissions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from the Open Burning of Household Waste in Barrels Environ. Sci. Technol.Vol 34 (3), pp 377–384.

- Llobet J., Domingo J., Bocio A., Casas C., Teixido A., Muller L., 2002. Human exposure to dioxins through the diet in Catalonia, Spain: carcinogenic and non-carcinogenic risk. *Chemosphere* Vol 50, p 1193-1200.
- Lorber M., Cleverly D., Schaum J.. 1993. Evaluation incremental exposures to point source releases of dioxin like compounds into the environment. *Organohalogen Compounds*. Vol 13, pp 35-39.
- Lovett A, Foxall C D, Chad C S, Chewe D, 1998. PCB and PCDD/DF Concentrations in eggs and poultry meat samples from known urban and rural locations in Wales and England. *Chemosphere*, Vol. 31, Nos 9- 12, pp. 1671-1685.
- Masunaga S., Takasuga T., Nakanishi J., 2001. Dioxin and dioxin like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. *Chemosphere*, Vol. 44, pp 873-885.
- Ministerie van Volkshuisvesting, Nedherland, 2000.
- Moche W., Thanner G.. 1998. PCDD/F Emissions from coal combustion in small residential plants. *Organohalogen Compounds*. Vol 36, pp 1-4.
- MVOTMA, Inventario Nacional de Emisiones de dioxinas y Furanos. 2005.
- MVOTMA, Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo, mayo de 2006.
- NZ and Overseas Soil Guidelines for Dioxin, Dioxin Concentrations in Residential Soil , Pa ritutu , New Plymouth, 2002.
- Petreas M.X., Goldman L.R., Hayward D.G, Chang R.R., Flattery J.J., WiesmOller T., and Stephens R.D.1991. Biotransfer and bioaccumulation of PCDD/PCDF from soil: Controlled exposure studies of chickens. *Chemosphere*, Vol.23, Nos.11-12, pp 1731-1741.
- Pirard C., Focant J., Massarrt A., De Pauw E.,2004 . Assessment of the impact of an old MSWI, Part 1 : Level of PCDD/F s and PCBs in surrounding soils and eggs. *Organohalogen Compounds*, vol 66, pp 2059 a 2063.
- Plá L..1986. Análisis multivariado: método de componentes principales OEA, serie de matemática. Monografía N° 27.

- PNUMA Productos Químicos, FMAM (Fondo para el Medio Ambiente Mundial), Setiembre de 2000. Evaluación en base regional de sustancias tóxicas persistentes Documento de guía para el acopio, la reunión y la evaluación de datos sobre fuentes, concentraciones ambientales y efectos de sustancias tóxicas persistentes. Ginebra, Suiza.
- PNUMA-Productos Químicos, Diciembre de 2005. Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, Edición 2.1. Ginebra, Suiza.
- Pussemier L., Mohimont L., Huyghebaert A., Goeyens L., 2004. Enhanced levels of dioxins in eggs from free range eggs hens; a fast evaluation approach. *Talanta* 63, pp 1273 – 1276.
- Sanco 0072/2004- revisión 3, working document.
- Schoeters G., Hoogenboom R., 2006. Contamination of free range chicken eggs with dioxins and dioxin like polychlorinated biphenyls, *Review. Mol. Nutr. Food Res.* Vol 50, pp 908 – 914.
- Schuler F., Schlatter Ch., 1997. The transfer of polychlorinated dibenzo-p-Dioxins and dibenzofurans from soil into eggs of foraging chicken. *Chemosphere*, vol 34 N° 4, pp 711-718.
- SigmaPlot for Windows Version 10.0. Build 10.0.0.54. Copyright©2006 Systat Software, Inc.
- Sneath P H A, Sokal R R. 1973. *Numerical taxonomy: the principles and practice of numerical classification.* San Francisco: Freeman. 573 p.
- Sokal, R.R. & F.J. Rohlf. 1995. *Biometry: the principles and practice of statistics in biological research.* New York, W. H. Freeman and Company. 887 p.
- Srogi, K., 2008. Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: a review. *Environmental Chemistry Letters*, vol 6, pp 1-28.
- Tlustos C., Pratt I., Molán R. , Enhilan R., White S., Fernandes A., Rose M. , 2004. Investigation into levels of Dioxins, Furans, PCBs in battery, free-range, barn and organic eggs. *Organohalogen Compounds*, Vol 66, pp 1925-1931.
- Torres J, Leite C., Thomas K., Roland W., 2008. A contaminated site from the chlorine / organochlorine industry as source of PCDD/F contamination of citrus pulp pellets used as animal feed in Europe during the late 1990s. *Organohalogen Compounds.* Vol 70. pp 793-796.

- Traag W., Portier L., Bovee T., Van der Weg G., Onstenk C., Elghouch N., Coors R., Kraatsand C., Hoogenboom R., 2002. Residues of dioxins and coplanar PCBs in eggs of free range chickens. *Organohalogen Compounds*, Vol 57, pp 245-248.
- Trindade Mirta, Nording Malin, Nickkova Mikaela, Spinnel Erik, Haglund Peter, Last Michael, Gee Shirley, Hammock Bruce, Last Jerold, González Sapienza Gualberto, and Brena Beatriz, 2008. Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for Screening Dioxin Soil Contamination by Uncontrolled Combustion During Informal recycling in slums. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 11, pp. 2224–2232.
- Turrio Baldassarri L, Alivernini S., Carasi S., Casella M., Fusello S., Iacovella N., Iamiceli AL., La Rocca C., Scarcella C., Battistelli Ch., 2009. PCCB, PCDD and PCDF contamination of food of animal origin as effect of soil pollution and the cause of human exposure in Brescia. *Chemosphere*, 2009.03.002.
- UNEP Chemicals, octubre de 2001. Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes.
- UNEP Chemicals, June 2004. Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants. Geneva, Switzerland.
<http://www.chem.unep.ch/gmn/GuidanceGPM.pdf>
- U.S. Environmental Protection Agency. Guidelines for exposure assessment office of health and environmental assessment. EPA/600 Z 92 – 001. 1992
- Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A., Brunstrom B, Cook P., Feely M., Giesy J., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S., Kubiak T., Larsen J., van LeeuwenF., Rolaf Y, Liem D., Nolt C., Peterson R., Poellinger L., Stephen S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Warn F., Zacharewsk T. 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environmental Health Perspectives*, Vol 106, 775-792.
- Van den Berg M., Birnbaum L., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L, Rose M., Stephen S., Schrenk D., Tohyama Ch., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R. 2006.
- (a) Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin like Compounds: The WHO 2005 Re-evaluation. *Organohalogen Compounds*, vol 68, pp 834- 835.
- (b) The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. *ToxSci Advance Access* published July 7, 2006.
<http://toxsci.oxfordjournals.org/cgi/reprint/kfl055v1?ijkey=pio0gXG6dghrndD&keytype=ref>

- Van Overmeire I. , Vicent H., Pussemier L., Goeyens L., 2005. Organochlorinated contaminants in Belgian eggs from free range hens. *Organohalogen Compounds*, vol 67, pp 1384- 1386.
- Van Overmeire, I., L. Pussemier, G. Huysmans, Hanot V., Vermeir P., de Temmerman, Waegeneers N., Goeyens. 2006. Levels of POPS and metals in home produced free range eggs in Belgium.. Scientific Institute of Public Health, Veterinary and agrochemical research centre, Belgium. (no disponible publicación en revista científica).
- Van Overmeire I. , Waegeneers N., Sioen I., Bilau M., De Henauw S., Goeyens L., Pussemier L., Eppe G., 2009 . PCDD/Fs and dioxin – like PCBs in home - produced eggs from Belgium: Levels, contamination sources and health risk. *Sci Total Environ* . 2008.11.058.
- Weber R., Gaus C., Tysklind M., Johnston P, Forter M., Hollert H., Heinisch E., Holoubek I., Lloyd-Smith M., Masunaga S., Moccarelli P., Santillo D., Seike N., Symons R., Torres J., Varbelow G., Verta M., Vijgen J., Watson A., Costner P., Woelz J., Wysisk P., Zennegg M..2008. Dioxin and POP contaminated sites – contemporary and future relevance and challenges. *Environ Sci Pollut Res*. Vol 15, pp 363-393.
- WHO - European Centre for Environment and Health International Programme on Chemical Safety, May 25-29 1998. Assessment of the health risk of dioxins: Re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI). Geneva, Switzerland.
- WHO - Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors (TEFs) of dioxins and dioxin-like compounds; Workshop 28 to 30 June 2005. Geneva, Switzerland. http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/
- Wölz J., Engwall M., Maletz S., Olsman H., Van Bavel B., Kammann U., Klempt M., Weber R., Braunbeck T., Hollert H.. 2008. Changes in toxicity and Ah receptor agonist activity of suspended particulate matter during flood events at rivers Neckar and Rhine-a mass balance approach using in vitro methods and chemical analysis. *Environ Sci. Pollut Res*. DOI 10.1007/s11356-008-0056-6. 18 pp.
- Wyrzykowska B, Hanari Nobuyasu, Orlikowska A., Yamashita N., Falandysz J., 2009. Dioxin like compound compositional profiles of furnace bottom ashes from household combustion in Poland and their possible associations with contamination status of agricultural soil and pine needles. *Chemosphere* 2009.03.019.

Anexo 1 - Evolución de la legislación europea sobre PCDD/F y PCB en alimentos.

Directiva / norma	fecha	tema	Aspecto relevante	Modificaciones o derogaciones
1999/29	22/04/1999	sustancias y productos indeseables en la alimentación animal	PCDD/F: máx. en pulpa de cítricos 500 pg EQT-1/kg HCB : todos los piensos: 0,01 mg/kg HCB materias grasas : 0,2 mg/kg Da un criterio de cuantificación de los congéneres no detectados para PCDD/F (límite superior)	2001/102/EC 2002/32/CE 2003/57/CE
1999/449	9/07/1999	se establecen medidas de protección contra la contaminación por dioxinas en determinados productos de origen animal destinados a consumo humano o animal	Anexo A: Niveles máximos de PCB , 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180, en numeral (11) aparece PCB a determinar como indicadores de contaminación por dioxinas). Niveles máximos : 200 ng/g grasa para huevos, ovoproductos, carne fresca de aves de corral y productos derivados; 100 ng/g grasa para leche cruda, leche tratada térmicamente y productos a base de leche. Anexo B: certificado sanitario, prod. de origen belga (no contaminación por dioxinas o no se superan los niveles de PCB establecidos). Surge por el hecho de haber alimentos contaminados con PCDD/F debidas a PCB de origen industrial empleado para elaborar productos de alimentación animal. No se encontró documento técnico	1999/551
1999/551	6/08/1999	Idem anterior (la modifica)	Amplia el tipo de alimentos ante nuevas investigaciones belgas. Anexo A: Niveles máximos de PCB. Anexo B: idem anterior	
Reglamento 466/2001	8/03/2001	Se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios	Es mencionado en la directiva 2002/69. No establece sobre PCDD/F ni PCB.	Reglamento 2375/2001 SANCO 0305/2005 (borrador) Modificado por Reglamento 684/2004
Reglamento 684/2004	13 de abril de 2004	contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios	No modifica niveles, menciona niveles superiores en gallinas camperas	
2001/102	27/11/2001	Sustancias y productos indeseables en alimentación animal	Modifica los anexos I y II de la directiva 1999/29, incorporando niveles de PCDD/F en productos para alimentación animal.	
Reglamento 2375/2001	29/11/2001	Se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios	Incorpora al Reglamento 466/2001. Establece contenidos máximos de PCDD/F en alimentos (incluido huevos), establece directiva de muestreo y análisis. En su numeral (19), menciona que datos obtenidos en controles indican que los huevos de gallinas camperas o criadas en parque tienen niveles más elevados de dioxinas que los de gallinas en batería.	SANCO 0305/2005 (borrador)
2002/201	4/03/2002	Se fijan umbrales de intervención para piensos y alimentos	Umbral de intervención para PCDD/F.	SANCO 0314/2005 (borrador)
2002/32	7/05/2002	Sustancias indeseables en alimentación animal	PCDD/F en pulpa de cítricos. HCB: todos los piensos : 0,01 mg/kg HCB: materias grasas: 0,2 mg/kg	2003/100 (no establece sobre PCDD/F ni PCB)
2002/69	26/07/2002	Se establecen los métodos de muestreo y de análisis para el control oficial de las dioxinas y la determinación de PCB similares a las dioxinas en los productos alimenticios. EPA 1613	Establece posibilidad de métodos de cribado, sus requisitos mínimos y confirmación con método confirmatorio (numeral (7)). Trata sobre los PCB similares a dioxinas. Establece tamaño de la muestra para huevos según Directiva 97/747. Anexo II :Menciona criterio para aplicar método de confirmación. Establece como contabilizar el aporte de congéneres no cuantificado. Menciona requisitos de bioensayos.	2004/44 SANCO 02698/2005
2002/70	26/07/2002	Requerimientos para la determinación de niveles de dioxinas y PCB tipo dioxinas en productos alimenticios.	Todo.	
2003/57	17/06/2003	Modifica la Directiva 2002/32	Se modifican el punto 27. de a directiva 2002/32 extendiendo los límites de PCDD/F a un mayor número de alimentos destinados a alimentación animal.	

Directiva / norma	fecha	tema	Aspecto relevante	Modificaciones o derogaciones
Revisión Agosto 2003	08/ 2003	Legislación comunitaria sobre contenidos máximos de dioxinas en productos alimenticios	Niveles de PCDD/F en carnes, leche, huevos, grasas animales y aceites vegetales y de pescado.	Revisión Octubre 2005
Revisión Octubre 2005	Octubre 2005	Legislación comunitaria sobre contenidos máximos de dioxinas en productos alimenticios	Niveles de PCDD/F en carnes, leche, huevos, grasas animales y aceites vegetales y de pescado. Mantiene los niveles de la Revisión anterior.	
2004/44	13/04/2004	Modifica la directiva 2002/69	Límite específico de cuantificación de un congénere individual.(DIOXINAS Y PCB tipo dioxinas)	
Reglamento CE 684/2004	13/04/2004	Modifica el Reglamento 466/2001		
SANCO/0072/2004-revisión 1, (2 y3)	2004	Presencia de dioxinas, furanos y PCBs tipo dioxinas en alimentos	Establece niveles para PCDD/F y PCB tipo dioxinas por separado. Menciona niveles diferentes para huevos de criadero y de campo.	REVISIONES 1 y 2 SANCO /0305/2005
SANCO /0305/2005	2005	Presencia de dioxinas, furanos y PCBs tipo dioxinas en alimentos	Sustituye la SANCO/0072/2004-revisión 1 Niveles en alimentos de PCDD/F y PCB tipo dioxinas por separado	
SANCO /00314/2005	12/09/2005	Reducción de presencia de dioxinas, furanos y PCB en raciones y productos alimenticios		
2002/657	12/08/2002	Funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de resultados	Definiciones. Requisitos y procedimientos analíticos. Procedimientos de validación.	
2004/432	29/04/2004	Se aprueban planes de vigilancia presentados por terceros países relativos a los residuos de conformidad con la Directiva 96/23/CE	-	
2004/704	11/10/2004	Control de niveles de base de dioxinas y PCB similares a las dioxinas en los piensos	Recomienda determinar los niveles de base en los piensos en la UE.	
2004/705	11/10/2004	Control de niveles de base de dioxinas y PCB similares a las dioxinas en los productos alimenticios	Recomienda determinar los niveles de base en los alimentos ingeridos en la UE.	Recomendación 2006/794
Recomendación 2006/794	16 de noviembre de 2006	Control de niveles de base de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas, en los productos alimenticios	Incorpora controles de PCB no similares a dioxinas	
2005/7	27/05/2005	se establecen los requisitos para la determinación de los niveles de dioxinas y de PCB similares a las dioxinas en los piensos	Modifica la Directiva 2002/70	
Reglamento 2006/199	3/02/2006	Modifica el Reglamento 466/2001 y la Directiva 2002/201. Fija el contenido máximo de dioxinas y PCB similares a dioxinas.	Fija excepciones (peces del Báltico, con recomendaciones dietéticas a la población). Huevos según lo definido en el anexo I del Reglamento 853/2004.	
DIRECTIVA 2006/13/CE DE LA COMISIÓN	3/02/2006	modifica los anexos I y II de la Directiva 2002/32/CE, sobre sustancias indeseables en la alimentación animal, en lo referente a las dioxinas y PCB similares a las dioxinas	Incluye nivel máximo y de intervención para PCB del tipo dioxinas para alimentación animal.	2002/32
RECOMENDACIÓN DE LA COMISIÓN 2006/88	6/02/2006	reducción de la presencia de dioxinas, furanos y PCB en los piensos y los alimentos	Umbral de intervención para dioxinas + Furanos y para PCB similares a las dioxinas para alimentos.	
Reglamento	19/12/2006	Fija el contenido	Deroga el Reglamento 466/2001. Mantiene los	

Directiva / norma	fecha	tema	Aspecto relevante	Modificaciones o derogaciones
2006/1881		máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios	niveles de dioxinas y PCB del tipo dioxinas en huevos.	
Reglamento 2006/1883	19/12/2006	Se establecen los métodos de muestreo y de análisis para el control oficial de dioxinas y PCB similares a las dioxinas en productos alimenticios. EPA 1613	Deroga la Directiva 2002/69. Requisitos del laboratorio. EPA 1613 rev B, o equivalente.	
Recomendación del Órgano de Vigilancia de la AELC (Asociación Europea de Libre Comercio) 119/07/Col	16/04/2007	Control de los niveles de base de las dioxinas, los PCB similares a las dioxinas y los PCB no similares a las dioxinas en los productos alimenticios	Debe prestarse especial atención a los huevos de gallinas camperas	
Working document, juli 2008		Non dioxin like PCBs	Se reducen los niveles para suma de 6 PCB: 28, 52, 101, 138, 153, 180. (upperbound).	

Anexo 2- Formulario de relevamiento para muestreo de huevos

SITIO – BARRIO	FECHA
Nombre de la persona entrevistada	
¿Tiene gallinas ponedoras? ¿Está dispuesto a que le compremos unos 6 huevos para analizar ?	
Dirección	
Teléfono o celular de contacto	
Coordenadas (a completar después)	
Tipo de uso o actividad actual y pasado del predio (ganadería-agricultura, otra actividad)	
Se maneja maquinaria agrícola con combustible ?	
Industria o actividad cercana? Cual y a qué distancia aproximada ?	

Sobre la cría de las gallinas:

están la mayoría del tiempo sueltas comiendo del suelo ? (si la respuesta es no, no continuar con el cuestionario.)	
raza (o colores)	
edad aproximada (rango de edades)	
tipo de alimentación (ración, maíz) y veces al día que se suministra	
cantidad de gallinas ponedoras	
área aproximada que frecuentan las gallinas (por ejemplo en metros cuadrados o hectáreas)	
cantidad de huevos al día	
las gallinas viven en el lugar desde hace mas de 3 meses ?	

Sobre la forma de calefacción y cocina:

tipo de combustible empleado	
para calefacción	
para cocina	
tiene chimenea ?	

disposición de cenizas generadas en calefacción y cocina	
servicio de recolección (si o no)	
en terreno propio (indicar si las gallinas acceden a lugar en que se tiran las cenizas)	
otro	

Sobre la disposición de residuos:

servicio de recolección (si o no)	
en terreno propio	
quema en terreno propio (indicar si las gallinas acceden a lugar en que se quema)	
otro	

Sobre el uso de plaguicidas u otro tipo de enmienda en el suelo:

se ha rellenado o traído suelo de otro lado ?	
tipo, nombre comercial de plaguicida usado	

Nombre de la persona que completa el formulario:

Muestreo de huevos

1. Los materiales a estar en contacto con las muestras de huevo se someten al siguiente acondicionamiento:
 - a) Lavado con agua potable y detergente.
 - b) Enjuague tres veces con agua potable.
 - c) Enjuague tres veces con agua bidestilada.
 - d) Enjuague dos veces con acetona calidad HPLC.
 - e) Secado a temperatura ambiente en ambiente libre de partículas.
2. Los materiales acondicionados son los siguientes:
 - a) Vasos de vidrio, con cobertura de film de aluminio (20 unidades).
 - b) Cucharas de acero inoxidable: (15 unidades).
 - c) Frascos vidrio de un litro, de boca ancha, con cobertura (de contratapa) de film de aluminio (20 unidades).
 - d) Licuadora manual de acero inoxidable (acondicionada para cada uso).
 - e) Frascos Schot de 250 ml, con contratapa de teflón (30 unidades).
3. Se toman las coordenadas GPS del sitio a muestrear.
4. Una vez que se verifican los datos del sitio (sitio apto para muestreo), se toman seis huevos, en lo posible puestos en el día y tomados del nido.
5. Los huevos se higienizan exteriormente con un paño que no deja pelusa.
6. Se rompe cada huevo sobre un vaso, con precaución de no derramar su contenido, una vez que se verifica que el huevo esta sano y contiene clara y yema, se vierte el contenido en el frasco de vidrio de un litro ya etiquetado. Si es necesario, se utiliza la cuchara para remover todo el contenido, una vez realizada la operación para los seis huevos del sitio, se tapa el frasco y se guarda en heladera. Mientras se procede con cada huevo, el frasco se mantiene con su tapa apoyada sin roscar, de modo de evitar la contaminación de la muestra.
7. Una vez que se completó el muestreo en la zona, se trasladan las muestras al laboratorio de la Intendencia Municipal de Lavalleja, donde cada muestra de huevos contenida en los frascos de vidrio, se homogeniza con la batidora, y se reparte en partes iguales en dos frascos Schot previamente rotulados y envueltos en film de aluminio. El frasco posteriormente se coloca en bolsa de polietileno rotulada, para evitar el desprendimiento del papel aluminio por el contacto con la humedad de la conservadora.
8. Las muestras se trasladan en heladera con hielo hasta el laboratorio de DINAMA en Montevideo, donde se refrigeran a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
9. Seguidamente se envía una muestra de cada sitio a PCR en Canadá (total de 15 frascos), quedando refrigeradas en DINAMA las quince contramuestras.
10. Cadena de custodia, se mantiene registro de las condiciones de almacenamiento y envío de las muestras.

Total de muestras extraídas: quince con contramuestra, masa aproximada de cada muestra: 150 gramos.

Muestreo de suelo

1. Los materiales a estar en contacto con las muestras de suelo se someten al siguiente acondicionamiento:
 - a) Lavado con agua potable y detergente.
 - b) Enjuague tres veces con agua potable.
 - c) Enjuague tres veces con agua bidestilada.
 - d) Enjuague dos veces con acetona calidad HPLC.
 - e) Secado a temperatura ambiente en ambiente libre de partículas.
2. Los materiales acondicionados son los siguientes:
 - a) Cuchara de acero inoxidable.
3. Se retira la vegetación, y otros materiales sobre el suelo.
4. Se marca el área de 10 x 10 cm, con la cuchara.
5. Con la cuchara se recoge la muestra de suelo individual hasta una profundidad de 5 cm, y se colocan en papel de aluminio.
6. Una vez recogidas las muestras individuales del sitio, se componen mezclándolas, se cierra el papel aluminio con cinta adhesiva, se rotula, se coloca en bolsa de polietileno, y se almacena en conservadora con hielo.
7. Las muestras se trasladan en conservadora con hielo hasta el laboratorio de DINAMA en Montevideo, donde se refrigeran a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Total de muestras extraídas: cinco, con posibilidad de particionar.

El número de muestras extraídas se definió en base a la superficie que frecuentan las gallinas. En base a un diseño de cuadrícula, se extrajeron entre cuatro y siete muestras simples en cada sitio de la zona piloto.

Muestreo de ración o maíz

1. Se le solicita al propietario del sitio una muestra que se toma directamente del recipiente en que se mantiene almacenada.
2. Se coloca en papel de aluminio, se envuelve y cierra con cinta adhesiva, se rotula y coloca en bolsa de polietileno.
3. Una vez recogidas las muestras individuales del sitio, se componen mezclándolas, se cierra el papel aluminio con cinta adhesiva, se rotula, se coloca en bolsa de polietileno, y se almacena en conservadora con hielo.
4. Las muestras se trasladan en conservadora con hielo hasta el laboratorio de DINAMA en Montevideo, donde se refrigeran a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Total de muestras extraídas: cinco, con posibilidad de particionar.

Anexo 4 - Características de los sitios muestreados

ID	tipo	Rango de edad de las gallinas	Tipo de uso actual y anterior	Tiempo de residencia de las gallinas en el sitio mayor a 3 meses	Calefacción y cocina	Destino de las cenizas	Quema de residuos en el predio	Alimentación complementaria al pastoreo	Área aprox. que frecuentan las gallinas	Suelo o relleno traído de otro sitio	Cantidad de gallinas ponedoras / cantidad de huevos por día	Manejo de maquinaria agrícola con combustible	Uso de plaguicidas	Observaciones
PM1	Piloto Minas	Hasta 3,5 años	Ganadería, agricultura	Si	leña / gas	Predio, en pila, las gallinas llegan poco.	Si, solo ramas en invierno principalmente	Maíz una vez al día	1 ha.	No	4 o 5 / 2	Si, tractor a queroseno y nafta, solo para siembra 2 o 3 veces al año	No	Camión estacionado con motor encendido en el lugar durante el relevamiento. Tractor en uso en el momento. Incendio de monte cercano cada 2 o 3 años.
PM2	Piloto Minas	1 año	Doméstico	Si	leña	En zona alejada	Si, en zona alejada	Maíz dos veces al día	3000 m ²	No	20 / 6 a 8	No	No	-
PM3	Piloto Minas	Menores a 3 años	Ganadería	Si	leña, escaso en invierno	Predio, muy poca en invierno, las gallinas acceden	No	Maíz una vez al día	> 11000 m ²	No	60 / 30	No	No	-
PM4	Piloto Minas	1,5 años	Doméstico quinta	Si	leña / gas	Recolector	Si, quema de hojas en campo lindero	Maíz una o dos veces al día	1500 m ²	No	37 / 8 a 15	No	Insecticida, no recuerda el nombre y no tiene envases en el momento	Sobre la ruta
PM5	Piloto Minas	Menores a 3 años	Doméstico, cría de ovejas	Si, hace mas de un mes que las mantiene sueltas	leña / corriente eléctrica	Predio, gallinas acceden	Si, solo ramas	Maíz una vez al día	3000 m ²	No	30 / 7 a 8	No	No	Cerca de ruta.
MB1	Blanco Minas	1 año	Doméstico	Si	leña	Predio, las gallinas acceden	No	Maíz y ración ponedora una vez al día	300 m ²	No	9 / 3 a 5	No	No	-
MB2	Blanco Minas	1 año	Doméstico (uso pasado ganadero)	Si	leña / gas	Predio, gallinas acceden (escasa cantidad solo en invierno)	No	Maíz una o dos veces al día	4000 m ²	No	- / 8	No	No	-
MB3	Blanco Minas	3 años	Actual vacas uso propio, pasado tambo.	Si	- (corriente eléctrica)	-	Si, en un tanque, las cenizas al campo para abono.	Maíz una vez al día	1 ha.	No en zona de acceso de las gallinas, se relleno en la casa.	20 / 10	Si, tractor de poco uso, unas 100 hs al año.	No	-
MB4 15288	Blanco Minas	< 3 años	Doméstico quinta	Si	leña	La quinta, gallinas acceden poco a ella.	No	Maíz dos veces al día	8000 m ²	Muy poco escasos m ² , relleno de la zona.	14 / 5	No	No	Sobre la ruta
MB5	Blanco Minas	2 a 3 años	Doméstico	Si	leña	Predio, acceden un rato	Si	Maíz y ración ponedora una vez al día	1 ha.	No	38 / 21	Si, tractor, una o dos veces al año pocas horas.	No	Alejado de vecinos
BTT1	Blanco Treinta y Tres	1 a 3 años	Almacén. Vacas lecheras	Si	leña	Predio, acceden	No	Maíz una vez al día	½ ha.	No	10 u 11 / 10 u 11	No	No	Sobre la ruta
BTT2	Blanco Treinta y Tres	Hasta 3 años	Doméstico, quinta	Algunas no, se separaron los huevos de estas, por tamaño (todas mas de un mes)	leña	Recolector, resto a la quinta a la que no tendrían acceso las gallinas	No	Maíz una vez al día	2 ha.	No	12 / 8	No	No	-
BTT3	Blanco Treinta y Tres	2 años	Doméstico, quinta	Si	leña	En la quinta	Si (las gallinas no accederían al sitio de	Maíz una vez al día	200 m ²	No	6 / 3 o 4	No	No	

ID	tipo	Rango de edad de las gallinas	Tipo de uso actual y anterior	Tiempo de residencia de las gallinas en el sitio mayor a 3 meses	Calefacción y cocina	Destino de las cenizas	Quema de residuos en el predio	Alimentación complementaria al pastoreo	Área aprox. que frecuentan las gallinas	Suelo o relleno traído de otro sitio	Cantidad de gallinas ponedoras / cantidad de huevos por día	Manejo de maquinaria agrícola con combustible	Uso de plaguicidas	Observaciones
BTT4	Blanco Treinta y Tres	2 años	Doméstico, Vacas lecheras	Si	leña	En el predio para despioje de gallinas	Si	Maíz dos veces al día	5 ha.	No, solo en la obra de la casa	8 / 8	No	Arbosan para pulgas	Alejado de vecinos
BTT5	Blanco Treinta y Tres	Hasta 2,5 años	Ganado quinta	Si	leña / gas	En el predio a 20 m, las gallinas acceden	Si, en un tanque, además un basureo al que acceden las gallinas	Maíz una vez al día	1 ha.	Si, solo para la quinta.	22 / 6 a 8	No	No	

Anexo 5- Actividades y Presupuesto

TAREAS	Costo (USD)	financiamiento
Salida de campo a Minas y a sitio blanco de muestra a identificar posibles puntos de muestreo	300	DINAMA
Salida de campo para toma de muestras	300	DINAMA
Insumos para muestreo (frascos Schot, papel film, teflón, reactivos (acetona grado HPLC, agua bidestilada), hielo, traslado)	400	beca
Papelería	40	beca
Envío y Análisis de 15 muestras de huevos: Laboratorio del exterior, otros	20.000	DINAMA
TOTAL	22.000	

Anexo 6 - Tabla 31

Tabla 31- Orden de predominancia en masa, de congéneres PCDD/F en cada muestra, con ND =0 (celdas en gris corresponden a congéneres no detectados)

Piloto Minas					
orden	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5
1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	OCDD	OCDD	OCDD	OCDD
2	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,3,7,8-TCDF
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF
5	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD	OCDF
6	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF
7	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDD
8	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDD
9	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDD
10	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD
11	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
12	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8-PeCDF
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,3,4,7,8-PeCDF
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF
15	OCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
17	OCDF	OCDF	OCDF	OCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
Blanco Minas					
orden	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5
1	OCDD	OCDD	OCDF	OCDF	OCDF
2	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	OCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	OCDD
3	2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
4	2,3,4,7,8-PeCDF	OCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
5	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8-PeCDF
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
7	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,3,7,8-TCDD	2,3,4,7,8-PeCDF
8	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,7,8-TCDF
9	1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF
10	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF
11	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD
12	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	OCDD	2,3,7,8-TCDD
13	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDD
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD
15	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDD
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF
17	OCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF

Blanco T y T

orden	BTT1	BTT2	BTT3	BTT4	BTT5
1	OCDF	OCDF	OCDF	OCDF	OCDF
2	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	OCDD	OCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
3	1,2,3,7,8-PeCDF	OCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF
4	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	OCDD
5	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
6	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,7,8-PeCDF
7	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF
8	2,3,7,8-TCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDF
9	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF
10	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF
11	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDD
12	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,3,7,8-TCDD
13	OCDD	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8-PeCDD
14	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD
15	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD
16	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF
17	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

Anexo 7 – Tabla 32

Tabla 32- Orden de predominancia de congéneres PCDD/F en cada muestra, con ND =0, en I-EQT (celdas en gris corresponden a congéneres no detectados)

zona Piloto					
orden	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5
1	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDF
2	1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD
3	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDF
4	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF
5	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	OCDD
6	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	OCDF
7	2,3,7,8-TCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,3,7,8-TCDD
8	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,7,8-PeCDD
9	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	OCDD	OCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD
10	1,2,3,7,8,9-HxCDD	OCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD
11	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
12	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8-PeCDF
13	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,3,4,7,8-PeCDF
14	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF
15	OCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
17	OCDF	OCDF	OCDF	OCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
total I-EQT	19	2,6	1,1	1,4	0,6
blanco Minas					
orden	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5
1	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF
2	2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDF
3	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDF
4	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF
5	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF
6	OCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	OCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD
7	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	OCDF	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
8	1,2,3,7,8-PeCDD	OCDD	OCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
9	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
10	1,2,3,6,7,8-HxCDD	OCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	OCDF
11	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	OCDD
12	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	OCDD	2,3,7,8-TCDD
13	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDD
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD
15	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDD
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF
17	OCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF
total I-EQT	1,5	2,2	0,7	1,3	2,6

blanco Treinta y Tres					
orden	BTT1	BTT2	BTT3	BTT4	BTT5
1	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF
2	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF
3	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,7,8-TCDF
4	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF
5	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF
6	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDF
7	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
8	OCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD
9	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
10	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	OCDF
11	1,2,3,7,8,9-HxCDD	OCDF	OCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	OCDD
12	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	OCDD	OCDD	OCDF	2,3,7,8-TCDD
13	OCDD	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDD	OCDD	1,2,3,7,8-PeCDD
14	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD
15	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD
16	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF
17	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
total I-EQT	4,6	6,3	4,1	9	4,3

