

DETERMINACIÓN DE DIOXINAS, FURANOS Y POLICLOROBIFENILOS COPLANARES EN FANGOS DE DEPURADORA: EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL DE SU APLICACIÓN EN SUELOS

E. Eljarrat¹

RESUM

Els policlorodibenzofurans (PCDFs), les policlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDDs) i els policlorobifenils coplanars (*non-ortho* PCBs) constitueixen tres famílies de compostos aromàtics caracteritzats per la seva alta toxicitat i persistència. Potencialment, aquests compostos poden aparèixer en les plantes depuradores d'aigües residuals i es troben, després del tractament, concentrats en els fangs. L'alt volum de fangs generats pel tractament d'aigües residuals comporta la possibilitat d'un alt impacte en el medi. L'eventual aplicació d'una part d'aquests fangs a l'ús agrícola requereix un coneixement acurat dels contaminants que contenen. Aquesta aplicació queda legislada en alguns països de la Unió Europea, que permet com a valor màxim per PCDFs i PCDDs la quantitat de 100 pg I-TEQ per gram de fang.

S'han analitzat, mitjançant cromatografia de gasos d'alta resolució acoblada a espectrometria de masses d'alta resolució (HRGC/HRMS), fangs procedents de quatre plantes depuradores:

1. Lab. Espectrometria de Masses. CID-CSIC. c/ Jordi Girona, 18-26. 08034 Barcelona.

Balaguer, la Bisbal, Manresa i Vic. Cada planta representa un contingut i aportació de residus industrials i urbans diferents.

PARAULES CLAU: furans, dioxines, policlorobifenils coplanars, fangs de depuradora, aplicació agrícola, HRGC/HRMS.

RESUMEN

Los policlorodibenzofuranos (PCDFs), las policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) y los policlorobifenilos coplanares (*non-ortho* PCBs) constituyen tres familias de compuestos aromáticos caracterizados por su elevada toxicidad y persistencia. Potencialmente, estos compuestos pueden aparecer en las plantas depuradoras de aguas residuales y se encuentran, después del tratamiento, concentrados en los fangos. El elevado volumen de fangos generados por el tratamiento de aguas residuales conlleva la posibilidad de un elevado impacto en el medio. La eventual aplicación de una parte de estos fangos al uso agrícola requiere un conocimiento exhaustivo de los contaminantes que contienen. Esta aplicación queda legislada en algu-

nos países de la Unión Europea, que permiten como valor máximo para PCDFs y PCDDs la cantidad de 100 pg I-TEQ por gramo de fango.

Se han analizado, mediante cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS), fangos procedentes de cuatro plantas depuradoras: Balaguer, la Bisbal, Manresa y Vic. Cada planta representa un contenido y aportación de residuos industriales y urbanos diferentes.

PALABRAS CLAVE: furanos, dioxinas, policlorobifenilos coplanares, fangos de depuradora, aplicación agrícola, HRGC/HRMS.

ABSTRACT

Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and *non-ortho* biphenyls (PCBs) are groups of aromatic compounds characterised by their toxicity and persistence. Potentially, any of these compounds may enter wastewater treatment plants and accumulate in sludge solids during treatment. The subsequent fate of these compounds following disposal of sewage sludges on the land is important if an understanding of their environmental impact is to be gained. Regulations in some European Union countries recommend 100 pg I-TEQ per gram of sludge as upper limit for PCDFs and PCDDs for agricultural purposes.

Samples from four different wastewater treatment plants (Balaguer, la Bisbal, Manresa and Vic) were analysed

by high resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). Every wastewater treatment plant receives different contributions from urban and industrial sources.

KEY WORDS: furans, dioxins, *non-ortho* biphenyls, sewage sludges, agricultural application, HRGC/HRMS.

1. INTRODUCCIÓN

Los PCDFs y PCDDs constituyen dos series de compuestos aromáticos tricíclicos que contienen uno o dos heteroátomos de oxígeno y de uno a ocho átomos de cloro. Según el número y la posición de estos últimos, existen 75 posibles isómeros para las PCDDs y 135 para los PCDFs. De entre estas 210 moléculas, aquellas que están sustituidas en las posiciones 2, 3, 7, 8 aparecen como las más tóxicas.

Los PCDFs y PCDDs se caracterizan por su elevada estabilidad química: son estables al calor (su descomposición térmica empieza a los 500 °C), a los oxidantes y a los reductores, a los ácidos y a las bases. Sin embargo, son bastante sensibles a la radiación ultravioleta y a la luz solar. Son, también, compuestos lipófilos; su solubilidad en agua es débil y se solubilizan preferentemente en hidrocarburos y disolventes orgánicos clorados. Dicha estabilidad química, asociada a la lipofilia, hace que estos contaminantes sean susceptibles de presentar el fenómeno de la biomagnificación, que se puede encontrar en todos los niveles de la cadena trófica.

Los PCDFs y PCDDs son compuestos de una toxicidad extraordinariamente elevada, tal y como se ha puesto de manifiesto en diferentes especies animales en las cuales se han observado dosis letales muy bajas: por ejemplo, 0,0006 mg por kg de peso corporal para la cobaya (Gupta *et al.*, 1973). Sin embargo, se ha comprobado que ciertas familias isoméricas son más tóxicas que otras y que, en el seno de una misma familia, ciertos isómeros son más activos. Parece ser que las moléculas más tóxicas son las que contienen de cuatro a ocho átomos de cloro, y en especial, aquellas en que quedan cloradas las posiciones 2, 3, 7, 8. Los compuestos que cumplen estas condiciones son un total de diecisiete, diez furanos y siete dioxinas. Debido a que la toxicidad individual de estos compuestos no es la misma, se ha convenido en evaluar la toxicidad real de una mezcla teniendo en cuenta la toxicidad relativa de los isómeros que contenga, tomando como referencia al isómero más tóxico, la 2,

3, 7, 8-TCDD. Se introducen así los denominados Factores de Equivalencia Tóxica (TEFs), y se le asigna a la 2, 3, 7, 8-TCDD un TEF igual a la unidad. Existen varias tablas de TEFs, propuestas por diferentes organismos. La más utilizada en la actualidad es la denominada *Internacional* (I-TEF), que fue propuesta por la OTAN en el año 1988 (NATO/CCMS, 1988) (tabla I).

En cuanto a los bifenilos policlorados, constituyen una familia de 209 compuestos ampliamente descritos en la bibliografía (Ballschmitter i Zell, 1980; Pauné *et al.*, 1994). Los PCBs coplanares (PCB # 77, PCB # 126 y PCB # 169) representan un pequeño porcentaje de las mezclas de PCBs comerciales (Schulz *et al.*, 1989); sin embargo, merecen una atención especial por presentar una mayor similitud a furanos y dioxinas, en lo que a características químicas y toxicológicas se refiere. En la reunión celebrada en diciembre de 1993 por el WHO y el European Centre

TABLA I. Factores de toxicidad aplicados para el cálculo del TEQ total de las muestras

PCDFs	I-TEF	PCDDs	I-TEF	Non-o- PCBs	TEF
2378-TCDF	0,1	2378-TCDD	1	PCB # 77	0,0005
12378-PeCDF	0,05	12378-PeCDD	0,5	PCB # 126	0,1
23478-PeCDF	0,5				
123478-HxCDF	0,1	123478-HxCDD	0,1	PCB # 169	0,01
123678-HxCDF	0,1	123678-HxCDD	0,1		
234678-HxCDF	0,1	123789-HxCDD	0,1		
123789-HxCDF	0,1				
1234678-HpCDF	0,01	1234678-HpCDD	0,01		
1234789-HpCDF	0,01				
OCDF	0,001	OCDD	0,001		

for Environment and Health (WHO-ECEH), se propusieron unos TEFs para esta familia de compuestos (Ahlborg *et al.*, 1994) (tabla 1).

Los PCDFs y PCDDs son compuestos que no existen en estado natural, pero que son engendrados por la actividad humana. Durante mucho tiempo ignorados, han sido objeto de interés a partir de acontecimientos tales como el accidente de Seveso (Italia, 1976) o el de Binghamton (Estados Unidos, 1981). Actualmente, se conoce su origen así como las posibles fuentes de producción (Hutzinger i Fiedler, 1989). De una manera general, las fuentes de emisión de PCDFs y PCDDs pueden agruparse en procesos industriales y procesos de combustión. De entre los procesos industriales, cabe citar la síntesis de productos químicos comerciales (especialmente, pesticidas y PCBs), la industria papelera, la industria petroquímica o los procesos metalúrgicos. En cuanto a los procesos de combustión, cabe destacar la incineración además de otros procesos tales como centrales térmicas, industria de vidrio y cerámica, crematorios, calefacciones domésticas, escapes de automóviles o cigarrillos.

Debido a su estabilidad tanto física, química como biológica, los PCDFs y PCDDs pueden permanecer durante largos periodos en el medio ambiente. Como consecuencia, hay que distinguir entre las denominadas *fuentes primarias* (procesos industriales o de combustión) y las denominadas *fuentes secundarias*, que surgen por la transferencia de las primarias a otro tipo de matrices; éste sería el caso de los fangos de depuradora.

Debido a su gran contenido en materia orgánica (Espadaler *et al.*, 1995), los fangos de depuradora son a menudo utilizados como fertilizantes en zonas rurales. Sin embargo, se han realizado diversos estudios en los que puede observarse que las zonas tratadas con dichos fangos quedan contaminadas con niveles de PCDFs y PCDDs. Por ejemplo, en Alemania se realizó un estudio comparativo entre 313 zonas agrícolas de 30 distritos diferentes, entre las que había zonas tratadas con fangos de depuradora y zonas que no; a partir de dichos estudios, se concluyó que los valores de dioxinas para las zonas tratadas eran unas diez veces superiores a los de las zonas no tratadas (Albrecht *et al.*, 1993).

Los niveles de PCDFs y PCDDs inferiores a los 100 pg I-TEQ por gramo de fango (valor recomendado por las legislaciones de algunos países de la Unión Europea) no provocan riesgos ni en el ganado ni en el hombre al ser aplicados en suelos, ya que los factores de transferencia de dichos contaminantes del suelo a la vegetación son muy inferiores a 0,1. Sin embargo, en términos de protección de los suelos, cualquier impacto adicional de PCDFs y PCDDs por aplicación intencionada debe ser considerada cuidadosamente. A fin de evitar consecuencias *a posteriori*, los niveles de dioxinas en fangos deben ser minimizados y debe controlarse su aporte a otro tipo de matrices, teniendo en cuenta además, que el Pla de Sanejament de Catalunya prevé la producción de 250.000 toneladas de fangos de depuradora para el año 2000.

TABLA II. Resultados de PCDFs, PCDDs y PCBs coplanares obtenidos para las cuatro muestras en estudio, expresadas en concentración así como en valor toxicológico

	Balaguer		La Bisbal		Manresa		Vic	
	Conc. (pg/g)	I-TEQ (pg/g)						
2378-TCDD	0,68	0,68	0,55	0,55	0,68	0,68	0,51	0,51
12378-PeCDD	3,06	1,53	2,68	1,34	2,52	1,26	0,73	0,36
123478-HxCDD	2,55	0,25	2,93	0,29	1,77	0,18	1,02	0,10
123678-HxCDD	24,71	2,47	34,86	3,49	30,57	3,06	13,44	1,34
123789-HxCDD	6,80	0,68	8,34	0,83	10,66	1,07	2,86	0,29
1234678-HpCDD	749,50	7,49	1.053,75	10,54	843,77	8,44	413,99	4,14
OCDD	5.730,36	5,73	4.595,48	4,59	5.101,25	5,10	4.935,01	4,93
2378-TCDF	4,02	0,40	2,60	0,26	98,24	9,82	1,73	0,17
12378-PeCDF	1,03	0,05	1,24	0,06	14,81	0,74	0,79	0,04
23478-PeCDF	1,63	0,81	1,47	0,73	12,94	6,47	1,53	0,76
123478-HxCDF	3,25	0,32	2,00	0,20	18,77	1,88	1,65	0,16
123678-HxCDF	2,50	0,25	2,17	0,22	5,30	0,53	1,46	0,15
234678-HxCDF	2,62	0,26	1,90	0,19	4,48	0,45	1,62	0,16
123789-HxCDF	0,40	0,04	0,39	0,04	0,60	0,06	0,59	0,06
1234678-HpCDF	25,81	0,26	29,62	0,30	32,24	0,32	10,77	0,11
1234789-HpCDF	1,93	0,02	1,53	0,01	3,40	0,03	1,02	0,01
OCDF	66,23	0,07	46,95	0,05	74,33	0,07	26,77	0,03
Total PCDDs	8.615,72	18,84	7.008,00	21,64	8.158,65	19,78	5.962,33	11,68
Total PCDFs	354,75	2,49	174,53	2,06	726,41	20,38	157,31	1,65
I-TEQ PCDDs+PCDFs		21,33		23,70		40,16		13,34
PCB # 77	N.D.	-	N.D.	-	516,14	0,26	130,68	0,06
PCB # 126	N.D.	-	9,68	0,97	67,74	6,77	16,20	1,62
PCB # 169	0,03	0,00	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-
Total <i>non-ortho</i> PCBs	0,03	0,00	9,68	0,97	583,88	7,03	146,88	1,68
Contribución PCDDs		88 %		88 %		42 %		78 %
Contribución PCDFs		12 %		8 %		43 %		11 %
Contribución <i>non-ortho</i> PCBs		0 %		4 %		15 %		11 %
TEQ TOTAL		21,33		24,67		47,19		15,02

2. METODOLOGÍA

2.1. Caracterización de las muestras

Para el presente estudio, se seleccionaron muestras procedentes de cuatro plantas depuradoras representativas de diferentes tratamientos de aguas residuales, así como del aporte industrial y/o urbano. Dichas plantas están ubicadas en Balaguer, la Bisbal, Manresa y Vic.

Balaguer: tratamiento de oxidación prolongada; estabilización aeróbica; influencia mayoritariamente urbana.

La Bisbal: tratamiento de oxidación prolongada; estabilización aeróbica; influencia mayoritariamente urbana.

Manresa: tratamiento por digestión anaeróbica; influencia mayoritariamente industrial (industria química y metalúrgica, tratamiento de madera, tintes y desengrasantes, etc.).

Vic: tratamiento físico-químico, sin digestión; influencia urbana e industrial, a un 50 % aproximadamente (industria de curtición, mataderos, grasas, acabados superficiales, talleres de chapa y maquinaria, etc.).

2.2. Protocolo analítico

Los requisitos de una metodología analítica para la determinación de PCDFs y PCDDs en muestras medioambientales son, principalmente, una alta sensibilidad, para alcanzar bajos límites de detección; una alta selectividad, para discriminar PCDFs y PCDDs de las

posibles interferencias; una alta especificidad, para diferenciar los 17 isómeros tóxicos del total de 210, y una alta exactitud, para generar resultados de fiabilidad.

El protocolo analítico consta de un primer paso de liofilización y homogeneización de la muestra. A continuación, a 10 g de fango se le añade una cantidad de 100 pg del patrón interno (los 17 isómeros tóxicos, marcados con ^{13}C), y se procede a la etapa de extracción en Soxhlet, con 300 ml de tolueno durante 48 h. En el cartucho de extracción se añade cobre a fin de eliminar el posible azufre de la muestra. Realizado el cambio de disolvente del extracto de tolueno a hexano, se realiza un ataque ácido (H_2SO_4) en embudo de decantación para eliminar el gran contenido en materia grasa que suelen presentar este tipo de muestras. El paso siguiente de purificación o *clean-up* del extracto está basado en el uso de cromatografía de adsorción sólido-líquido en columna, a presión atmosférica. La metodología seguida habitualmente (Casanovas *et al.*, 1994) no ha sido eficaz para este tipo de matriz. Por eso, se ha puesto a punto otro proceso de *clean-up*, que consta de una primera columna de carbón (*carbosphere*) mediante la cual se logra separar los PCBs coplanares de los PCDFs/PCDDs en dos fracciones diferentes (van der Velde *et al.*, 1994). Una segunda columna de alúmina básica completa la purificación y, tras la etapa de concentración mediante corriente de nitrógeno, se procede al análisis instrumental.

La separación de los 17 isómeros tóxicos del resto de isómeros sólo puede

llevarse a cabo mediante la cromatografía de gases de alta resolución (HRGC). Se utilizó un cromatógrafo de gases Fisons serie 8.000, con inyector *split/splitless*, y utilizando helio a una presión de 175 KPa como gas portador. Sin embargo, no existe en la actualidad ninguna columna cromatográfica capaz de separar la totalidad de isómeros 2, 3, 7, 8 sustituidos; por eso, el análisis debe llevarse a cabo, al menos, mediante dos columnas de diferente polaridad. Para el presente estudio, se utilizó una columna DB-5 y una DB-DIOXIN, ambas de 60 m, 0,22 mm de diámetro interno y 0,25 µm de película.

La sensibilidad y selectividad necesarias para la identificación y cuantificación de dioxinas se alcanza mediante la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) (Eljarrat *et al.*, 1995). Se utilizó un espectrómetro de sector magnético con geometría EBE (*AutoSpec-Ultima, Fisons*), operando en modo SIM (*Selected Ion Monitoring*) a 10.000 de resolución. Se trabajó en impacto electrónico como modo de ionización

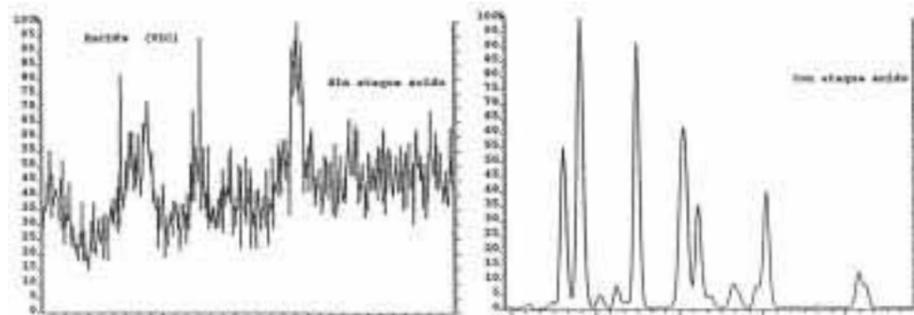
(EI+), a 39 eV de energía de ionización y a 500 µA de corriente de trap.

La cuantificación se llevó a cabo mediante el método de la dilución isotópica (EPA, 1994), basado en el uso de un patrón interno añadido a la muestra antes de la extracción. Previamente, se calculan los Factores de Respuesta Relativos (RRFs) a partir de cinco soluciones patrón que contienen los 17 isómeros tóxicos, tanto nativos como marcados con ¹³C, a diferentes concentraciones. Al mismo tiempo, estas soluciones permiten comprobar la linealidad del instrumento, así como determinar su sensibilidad. Las recuperaciones del método se determinan a partir de un patrón externo que se añade a la muestra antes de proceder al análisis instrumental.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha puesto a punto un método para la determinación de PCDFs y PCDDs en muestras de fango de depu-

FIGURA 1. Distribución isomérica de hexaclorodibenzofuranos (HxCDFs) correspondiente a la muestra de fango procedente de Vic, con y sin tratamiento ácido previo a la purificación de la muestra

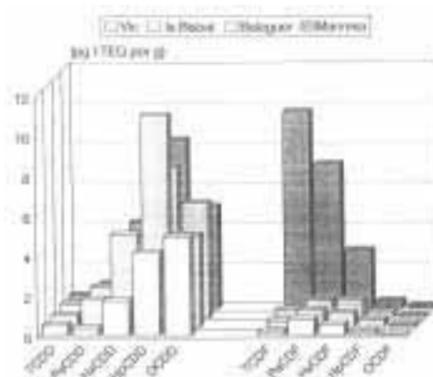


radora, en el que el tratamiento ácido previo al fraccionamiento es imprescindible. La necesidad de dicho tratamiento queda reflejada en la figura 1, en la que se observa una reducción del ruido de fondo y, por consiguiente, un aumento de la sensibilidad. Mediante este paso y el uso del *carbosphere* se logra una purificación satisfactoria para estas muestras caracterizadas por su elevado contenido en materia grasa. Además, el uso del *carbosphere* permite el análisis simultáneo de PCDFs/PCDDs y PCBs coplanares.

Los resultados obtenidos para las cuatro muestras analizadas se presentan en la tabla II; para cada uno de los isómeros tóxicos, se expresa su concentración así como su contribución en la toxicidad total de la muestra, aplicando los factores de toxicidad antes citados (tabla I). Para dioxinas y furanos, los valores de toxicidad total se mueven entre el valor mínimo de Vic (13 pg I-TEQ por g) y el valor máximo de Manresa (40 pg I-TEQ por g). Estos resultados contrastan con los obtenidos anteriormente en muestras de fangos procedentes de plantas potabilizadoras, Cardedeu y Sant Joan Despí, cuyos valores oscilan entre 2 y 6 pg I-TEQ por gramo, respectivamente. Asimismo, la mayor actividad industrial de la zona de Manresa concuerda con los valores más altos obtenidos. Similares resultados pueden observarse en estudios de fangos realizados en otros países, descritos en la bibliografía (Hagenmaier *et al.*, 1992; Sewart *et al.*, 1995; Fiedler, 1996).

La contribución de dioxinas es superior a la de furanos, salvo para la muestra procedente de Manresa, en la

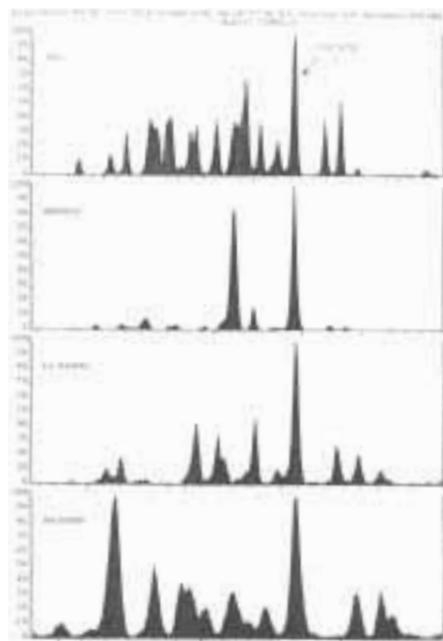
FIGURA 2. Comparación de los perfiles de tetra a octa-furanos y dioxinas obtenidos para las muestras analizadas



que el aporte es similar. En todas las muestras se detectan los 17 isómeros tóxicos, con más concentraciones de dioxinas a medida que aumenta el grado de cloración. Estas tendencias quedan reflejadas en el diagrama de barras de la figura 2.

El análisis de cuatro muestras de plantas depuradoras de aguas residuales ubicadas en diferentes zonas de Cataluña, también permite realizar un estudio comparativo de las distribuciones isoméricas o *patterns*. Éstos son útiles para identificar las posibles fuentes de contaminación; por ejemplo, son característicos los *patterns* correspondientes a procesos de combustión, síntesis del clorofenol, fabricación de PCBs, procesos de blanqueo del papel, etc. (Hutzinger i Fiedler, 1993). En la figura 3 se pueden observar las diferencias que existen entre los *patterns* de TCDFs (tetraclorodibenzofuranos) correspondientes a las cuatro muestras en estudio, lo cual hace pensar en la presencia de dis-

FIGURA 3. Comparación de los patterns de tetraclorodibenzofuranos (TCDFs) obtenidos para las distintas muestras analizadas mediante la columna DB-5



tintos contaminantes en las aguas que abastecen las plantas. Por otro lado, cabe señalar que, a pesar de las diferencias mencionadas, el isómero tóxico (el 2378-TCDF) es en todos los casos el mayoritario.

En cuanto a los resultados obtenidos para los PCBs coplanares, ocurre algo similar a lo ya descrito para dioxinas y furanos; Manresa se presenta como la zona más contaminada, con un total de 7 pg TEQ por gramo. Para las muestras procedentes de Balaguer y la Bisbal, se han obtenido valores muy bajos o por debajo del límite de detec-

ción. Este comportamiento podría justificarse debido a la influencia urbana de estas dos zonas, frente a la influencia industrial de Manresa o Vic.

4. CONCLUSIONES

El análisis de cuatro muestras de fangos de depuradora de aguas residuales ha permitido detectar la presencia de PCDFs, PCDDs y PCBs coplanares, así como la determinación de sus niveles de concentración. Estos niveles son similares a los valores citados en la bibliografía, y es la zona de Manresa la que presenta unos valores más altos. En cualquier caso, ninguna de las muestras analizadas sobrepasa el límite de 100 pg I-TEQ por gramo de fango, que establecen las legislaciones de algunos países de la Unión Europea para su uso agrícola posterior.

Si bien existen muchos estudios en los que se determinan los niveles de dioxinas y furanos para caracterizar la toxicidad de una muestra, se ha observado la necesidad del análisis de los PCBs coplanares, ya que su aporte en el TEQ total de la muestra es significativo, porque oscila entre el 10 y el 15 %. El uso de la metodología descrita, utilizando la columna de *carbosphere*, permite este estudio simultáneo.

Por último y de manera solamente orientativa, podemos realizar una estimación de la cantidad anual de TEQ que se aporta al medio ambiente a través de los fangos de depuradora; si el Plà de Sanejament de Catalunya prevé la producción de 250.000 toneladas de fangos de depuradora para el año 2000,

y se considera una contaminación de 25 pg TEQ por gramo de fango (valor promedio de las muestras analizadas), se transferirían al medio una cantidad aproximada de 6 g de TEQ, cantidad que debe ser considerada por su impacto ambiental.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha llevado a cabo en el Laboratori d'Espectrometria de Masses del Departament d'Ecotecnologies del CID-CSIC de Barcelona. Quisiera agradecer especialmente a Ignasi Espadaler y a M^a Generosa Martrat por su colaboración en la realización de este trabajo, y asimismo agradecer el apoyo de todos los miembros del laboratorio.

Por último, quisiera también agradecer al Dr. Saña por haberme facilitado las muestras y a la Dra. Cortés por haber organizado la Jornada sobre Sòls contaminats, que nos ha permitido la divulgación de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- AHLBORG, U.G.; BECKING, G. C.; BIRNBAUM, L. S.; BROUWER, A.; DERKS, H. J. G. M.; FEELEY, M.; GOLOR, G.; HANBERG, A.; LARSEN, J. C.; LIEM, A. K. D.; SAFE, S. H.; SCHLATTER, C.; WAERN, F.; YOUNES, M.; YRJANHEIKKI, E. (1994). «Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs». *Chemosphere*, 28 (diciembre 1993), p. 1.049-1.067. [Report on a WHO-ECEH and IPCS consultation]
- ALBRECHT, E.; BOLLMANN, U.; ECKER, P.; MAIR, K.; REIFENHAUSER, W.; SCHREINER, M.; WEGENKE, M.; KALBFUS, W. (1993). «Examination of agricultural areas which have been treated with PCDD/F containing sewage sludge, and emission measurements from the firing installations of a waste water treatment plant». *DIOXIN'93*, 12, p. 295-300.
- BALLSCHMITTER, K.; ZELL, M. (1980). «Analysis of PCBs by glass capillary chromatography». *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 302, p. 20-31.
- CASANOVAS, J.; MURO, R.; ELJARRAT, E.; CAIXACH, J.; RIVERA, J. (1994). «PCDF and PCDD levels in different types of environmental samples in Spain». *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348, p. 167-170.
- ELJARRAT, E.; CASANOVAS, J.; MURO, R.; HUGUET, X.; CAIXACH, J.; RIVERA, J. (1995). «Determination of chlorinated dioxins and furans by high resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry: comparative study of LRMS and HRMS». *Química Analítica*, 14, p. 89-95.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (septiembre 1994). «Method 1613: tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/-HRMS». USEPA. Office of Water.
- ESPADALER, I.; RIVERA, J.; CAIXACH, J.; PAUNE, F.; ELJARRAT, E.; ORDEIG, M.; CORTÉS, A. (1995). «Determinación de contaminantes orgánicos en lodos de depuradora de aguas residuales». *Tecnología del agua*, 133, p. 14-23.
- FIEDLER, H. (1996). «Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment». *Chemosphere*, 32, p. 55-64.
- GUPTA, B. N.; VOS, J. G.; MOORE, J. A. (1973). «Pathologic effects of 2, 3, 7,

- 8-TCDD in laboratory animals». *Environ. Health Perspect.*, 5, p. 125-140.
- HAGENMAIER, H.; SHE, J.; BENZ, T.; DAWIDOWSKY, N.; DUSTERHOFT, L.; LINDIG, C. (1992). «Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenylethers». *Chemosphere*, 25, p. 1.457-1.462.
- HUTZINGER, O.; FIEDLER, H. (1989). «Sources and emissions of PCDD/PCDF». *Chemosphere*, 18, p. 23-32.
- (1993). «From source to exposure: some open questions». *Chemosphere*, 27, p. 121-129.
- NATO/CCMS (1988). «International Toxicity Equivalent Factor (I-TEF). Method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds». [Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. Report n. 176]
- PAUNE, F.; RIVERA, J.; ESPADALER, I.; CAIXACH, J. (1994). «Determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludges from Catalonia (NE. Spain) by high-resolution gas chromatography with electron-capture detection». *Journal of Chromatography A*, 684, p. 289-296.
- SCHULZ, D.; PETRICK, G.; DUINKER, J. C. (1989). «Complete characterization of PCB congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional GC-ECD». *Environ. Sci. Technol.*, 23, p. 852-859.
- SEWART, A.; HARRAD, J.; MCLACHLAN, M. S.; McGRATH, S. P.; JONES, K. C. (1995). «PCDD/Fs and non-o-PCBs in digested U.K. sewage sludges». *Chemosphere*, 30, p. 51-67.
- VELDE, E. G. VAN DER ; MARSMAN, J. A.; JONG, A. P. J. M. DE; HOOGERBRUGGE, R.; LIEM, A. K. D. (1994). «Analysis and occurrence of toxic planar PCBs, PCDDs and PCDFs in milk by use of carbosphere activated carbon». *Chemosphere*, 28, p. 693-702.