



MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA

Lolita Vilavert Castellà

Dipòsit Legal: T-1526-2011

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

Lolita Vilavert Castellà

**MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE
CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS
A LES RODALIES DE PLANTES DE
TRACTAMENT DE RESIDUS. RISCOS PER A LA
SALUT HUMANA**

TESI DOCTORAL

Dirigida pel Dr. Josep Lluís Domingo i Roig
i Dr. Martí Nadal i Lomas

Departament de Ciències Mèdiques Bàsiques
Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
Reus, 2011

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011



UNITAT DE TOXICOLOGIA

Departament de Ciències Mèdiques Bàsiques
Facultat de Medicina i Ciències de la Salut
Universitat Rovira i Virgili

Josep Lluís Domingo Roig, Catedràtic de Toxicologia de la Facultat de Medicina i Ciències de la Salut de la Universitat Rovira i Virgili i Martí Nadal i Lomas, Doctor per la Universitat Rovira i Virgili

FEM CONSTAR:

Que la Tesi Doctoral titulada **“Monitorització ambiental de contaminants químics i microbiològics a les rodalies de plantes de tractament de residus. Riscos per a la salut humana.”** presentada per Lolita Vilavert Castellà, ha estat realitzada sota la nostra direcció i compleix els requisits necessaris per a optar al títol de Doctor.

I perquè se'n prengui coneixement i tingui els efectes que correspongui, signem aquesta certificació.

Reus, 30 de maig de 2011

Dr. Josep Lluís Domingo Roig

Dr. Martí Nadal Lomas

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

**Als meus pares i germà,
A Ivana i els meus iaïos,
Al Jaume**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

AGRAÏMENTS

A tothom qui ha estat en algun moment al meu costat ajudant-me per arribar fins aquí
MOLTÍSSIMES GRÀCIES.

Primer de tot voldria agrair als meus directors de tesi per haver confiat en mi des del principi i ensenyar-me a créixer professionalment. Al Dr. Domingo per haver-me donat l'oportunitat de formar part del seu equip de treball i al Dr. Nadal per tot el que m'ha ensenyat durant tots aquests anys.

A la Dra. Schuhmacher, a la Dra. Gómez, a la Dra. Colomina, a la Dra. Bocio, al Dr. Esparza, i al Dr. Garcia per estar sempre a punt de donar un cop de mà quan ho he necessitat.

A totes les nenes de “tóxico”, a la Dra. Ferré-Huguet i a la Dra. Martí, per haver-me acollit molt bé quan vaig arribar. A la Dra. Perelló, per a mi el meu “lluçet”, per estar sempre al meu costat disposada a escoltar-me i ajudar-me, fora de l'àmbit professional una gran persona i gran amiga. A la Is, companya de pis primer, amiga després, companya de feina, hem viscut moltes coses juntes i sé que puc confiar plenament amb ella. A la Bea, per tota la feina que s'ha pegat amunt i avall movent els captadors i ajudant-me en les mostres, quantes recollides hem fet juntes, la seva companyia és immillorable. A totes elles Moltes gràcies per ser com sou.

A la resta del grup de Tarragona, a la Dra. Mari per donar-me un cop de mà sempre que li he demanat ajuda. A la Dra. Passuello, al Quim i a la Neus per les recollides, viatges compartits i xerrades interessants. Al Francesc i la Maribel que tot i que fa poc que hi són, ja hem compartit alguna recollida o viatge.

A tot el grup de fisiologia començant pel Dr. Sánchez i seguint per la Dra. Albina, la Dra. Bellès i la Dra. Linares per compartir amb tots ells bons moments al laboratori. Al Jordi per estar sempre tan animat, transmet un “bon rotllo” per treballar que s'agraeix en moments durs. I a l'Anabel per l'ajuda prestada al laboratori.

Al grup de psicologia, a la Ingrid la “cosineta” que vaig retrobar a la feina, a la Diana per fer-me de psicòloga particular, al Luís, al José Gregorio, per totes les estones compartides.

A la Dra. Garcia, a la Celeste, a la Dra. López, Dra. Rodríguez, a la Judith per la seva simpatia, a la gent de Fàrmaco a tots/es agrair els moments i els sopars viscuts.

Agrair a la Montse Pallás i a la Imma Abelló l’ajuda rebuda de les dues amb tots els dubtes administratius.

També vull agrair a tots/es aquelles persones que encara que no anomeno m’han donat suport en algun moment durant aquest llarg camí.

I finament donar les gràcies a la meva família molt especialment al meu pare i la meva mare, sense la seva ajuda mai hagués pogut arribar fins aquí, gràcies per tota la vostra dedicació incondicional. Al meu germà per estar sempre al meu costat i sé tan bona persona. A Ivana la “peque” de la família, per les seves “abraçadotes” i petonets i per portar tanta alegria a la casa. A la meva iaia, que encara que no sap ben bé que faig, està orgullosa de mi. I al Jaume per tenir tanta paciència, aguantar-me, ajudar-me i sobretot per estimar-me tant i estar sempre al meu costat.

A TOTS MOLTES GRÀCIES DE VERITAT per aportar-me coses bones i ensenyar-me tant a nivell professional com personal.

ABREVIATURES

ACGIH: *American Conference Governamental of Industrial Hygienists* (Conferència Governamental Americana d'Higienistes Industrials)

ACP: Anàlisi de components principals

ARC: Agència de Residus de Catalunya

ACSA: Agència Catalana de Seguretat Alimentària

AAS-GF: *Atomic absorption spectrophotometry with graphite furnace atomization* (Espectrometria d'absorció atòmica acoblada amb atomització en forn de grafit)

ATSDR: *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (Agència Americana pel Registre de Substàncies Tòxiques i Malalties)

BTEX: benzè, toluè, etilbenzè, xilens

COPs: Compostos orgànics persistents

COVs: Compostos orgànics volàtils

DHHS: *Department of Health and Human Services* (Departament de Salut i Serveis Humans dels E.E. U.U)

EC: *Exposure concentration* (Concentració d'exposició)

ERI: Ecoparc de residus industrials

GC-MS: *Gas chromatograph coupled to a mass spectrometer* (Cromatografia de gasos acoblat amb espectrometria de masses)

HQ: *Hazard quotient* (Quocient de perill)

HPLC-UV: *High pressure liquid chromatography coupled UV detection* (Cromatografia líquida d'alta pressió acoblada amb detecció ultra violada)

HRMS: *High resolution mass spectrometry* (Espectrometria de masses d'alta resolució)

HRGC: *High resolution gas chromatography* (Cromatografia de gasos d'alta resolució)

IARC: *International Agency Research on Cancer* (Agència Internacional de Recerca del Càncer)

ICP-MS: *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (Espectrometria de masses de plasma acoblat inductivament)

INSHT: Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball

IRSU: Incineradora de residus sòlids urbans

IUR: *Inhalation unit risk* (Risc unitari per inhalació)

Kow: Constant de partició octanol/aigua

LTSM: Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental

- LRAT:** *Long range atmospheric transport* (Transport atmosfèric de llarg recorregut)
- MMA:** Ministerio de Medio Ambiente
- NIOSH:** *National Institute for Occupational Safety and Health* (Institut Americà per la Salut i Seguretat Ocupacional)
- OMS:** Organització Mundial de la Salut
- OSHA:** *Occupational Safety and Health Administration* (Agència per a la Seguretat i Salut Ocupacional Americana)
- OTAN:** Organització del Tractat de l'Atlàntic Nord
- PCCD/Fs:** Dibenzo-*p*-dioxines i dibenzofurans
- PDA:** *Papa Dextrosa Agar*
- PEL:** *Permissible exposure limit* (Límit d'exposició permisible)
- PRGs:** Preliminary remediation goals (Objectius preliminars de remediació)
- PROGEMIC:** Programa de Gestió de Residus Municipals de Catalunya
- PROGRIC:** Programa de Gestió de Residus Industrials de Catalunya
- PM₁₀:** Partícules ambientals (menors a 10 micres)
- PUF:** Escuma de poliurè
- RfC:** *Reference concentration* (Concentració de referència)
- RfD:** *Reference dose* (Dosi de referència)
- RSU:** Residus sòlids urbans
- SF:** *Slope factor* (Factor de potència cancerígena)
- SOM:** *Self organizing map* (Mapa autoorganitzatiu)
- TDI:** *Tolerable daily intake* (Ingesta diària tolerable)
- TEFs:** *Toxic equivalency factors* (Factors d'equivalència tòxica)
- TEQs:** *Toxic equivalents* (Equivalents tòxics)
- TLV:** *Threshold limit value* (Valor límit llindar)
- TMB:** Tractament mecànic-biològic
- TSA:** *Tryptyc Soy Agar*
- UFC:** Unitats formadores de colònies
- UE:** Unió Europea
- US EPA:** *United States Environmental Protection Agency* (Agència de Protecció Ambiental Americana)
- US FDA:** *Food and Drug Administration* (Administració d'Aliments i Drogues)

ÍNDEX

RESUM	13
Capítol I. Introducció general	17
1. INTRODUCCIÓ	19
1.1. Gestió de residus a Catalunya	21
1.2. La Incineració	23
1.2.1. La planta incineradora de residus sòlids urbans de Tarragona	24
1.2.2. La incineradora de residus industrials de Constantí	25
1.3. El tractament mecànic-biològic	26
1.3.1. L'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac	27
1.4. Contaminants d'interès	28
1.4.1. Metalls pesants	29
1.4.2. Dioxines i furans (PCDD/Fs)	36
1.4.3. Compostos orgànics volàtils (COVs)	40
1.4.4. Contaminants microbiològics	59
1.5. Avaluació dels riscos	66
Capítol II. Hipòtesi i Objectius	69
2.1. Hipòtesi	71
2.2. Objectius	71
Capítol III. Materials i Mètodes	73
3. MATERIALS I MÈTODES	75
3.1. Punts de mostreig	75
3.2. Monitors ambientals	77
3.2.1. Vegetació	77
3.2.2. Sòls	77
3.2.3. Aire	77
3.2.3.1. Dioxines i furans	78
3.2.3.2. Metalls	79
3.2.3.3. COVs	80
3.2.3.4. Contaminants microbiològics	81
3.3. Determinacions analítiques	82
3.3.1. PCDD/Fs	82
3.3.2. Metalls pesants	83
3.3.2.1. Digestió dels sòls	83
3.3.2.2. Digestió de les herbes	83
3.3.2.3. Digestió dels filtres	84
3.3.2.4. Determinacions analítiques	84
3.3.3. COVs	84
3.3.4. Contaminants microbiològics	85
3.4. Avaluació de riscos	85
3.5. Anàlisi de resultats	88
Capítol IV. Incineradora de residus sòlids urbans de Tarragona (Sirusa)	91
Resum Article 1	93
Article 1: "Modification of an environmental surveillance program to monitor PCDD/Fs and metals around a municipal solid waste incinerator." Publicat a: Journal of Environmental Science and Health, Part A, 44:13,1343 — 1352 (2009)	95
Discussió Article 1	107
Resum Article 2	109

Article 2: “Baseline levels of bioaerosols and volatile organic compounds around a municipal waste incinerator prior to the construction of a mechanical-biological treatment plant.” Publicat a: Waste Management 29: 2454–2461 (2009).....	111
Discussió Article 2	121
Resum Article 3	123
Article 3: “Levels of chemical and microbiological pollutants in the vicinity of a waste incineration plant and human health risks: Temporal trends.” En premsa a: Chemosphere	125
Discussió Article 3	135
Capítol V. Incineradora de residus industrials de Constantí	137
Resum Article 4	139
Article 4: “Monitoring temporal trends in environmental levels of polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans: Results from a 10-year surveillance program of a hazardous waste incinerator” Publicat a: Archives of Environmental Contamination and Toxicology 59 (4): 521-531 (2010)	141
Discussió Article 4	155
Resum Article 5	157
Article 5: “Monitoring environmental levels of trace elements near a hazardous waste incinerator: Human health risks after a decade of continuous operation.” En premsa a: Biological Trace Element Research	159
Discussió Article 5	173
Capítol VI. Ecoparc-2 de Montcada i Reixac.....	175
Resum Article 6	177
Article 6: “Volatile organic compounds and bioaerosols in the vicinity of a municipal waste organic fraction treatment plant. Human health risks.” En premsa a: Environmental Science and Pollution Research.....	179
Discussió Article 6	191
Capítol VII. Conclusions i bibliografia	193
CONCLUSIONS	195
BIBLIOGRAFIA	199

RESUM

En els darrers anys, la gestió adient dels residus s'ha convertit en un greu problema per a la societat actual. Els abocadors han estat fins ara la via més utilitzada en la disposició final dels residus, ja que era l'opció més econòmica. Tanmateix, i sobretot a causa dels inconvenients que suposa aquesta pràctica (riscos per a la salut, formació de lixiviat, emissió de gasos d'efecte hivernacle, etc.), s'han anat desenvolupant noves alternatives. Tal i com marca la Directiva Europea 2008/98/CE (DOCE, 2008), coneguda com a Directiva Marc de Residus, la incineració, i més concretament la incineració amb recuperació d'energia, s'ha convertit en una opció a tenir molt en compte. Tot i així, la preocupació sobre la incineració i la importància de desenvolupar estratègies sostenibles de residus ha comportat l'aparició de noves tecnologies prèvies i complementàries com ara el tractament mecànic-biològic (TMB), les digestions anaeròbies, i el compostatge. En aquest context, les plantes de TMB semblen ser una alternativa adequada per reduir la fracció orgànica dels residus sòlids urbans (RSU) abans del seu abocament o incineració.

A Catalunya, l'Agència de Residus de Catalunya (ARC) és l'encarregada de portar a terme la gestió de residus, amb l'objectiu de contribuir a la millora de la qualitat de vida dels ciutadans de Catalunya i a la protecció de l'entorn. L'ARC aposta, entre d'altres, per la minimització en la quantitat de residus generats i la seva perillositat, el foment de la recollida selectiva, la valorització dels residus, i la disposició del rebuig. En aquest marc, la implantació de nous sistemes suposa adquirir coneixement sobre els potencials riscos que poden generar en l'entorn.

A Tarragona, actualment hi ha operatives dues incineradores amb recuperació d'energia, una de residus sòlids urbans i una altra de residus industrials. Altrament, l'àrea metropolitana de Barcelona ha fet una clara aposta pels Ecoparcs, plantes que combinen compostatge i TMB per a gestionar els residus orgànics i de la fracció "resta".

La incineradora de residus sòlids urbans (IRSU) de Tarragona es troba ubicada al polígon industrial de Riu Clar. Està operativa des de 1991 i tracta unes 145,000 tones de residus a l'any, cobrint les necessitats d'una població d'aproximadament 350,000 habitants. Al 1996, el Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental (LTSM) de la

URV va iniciar un programa de vigilància i control amb l'objectiu de proporcionar informació sobre l'impacte ambiental de la instal·lació, especialment pel què fa als nivells de metalls pesants, dibenzo-*p*-dioxines i dibenzofurans policlorats (PCDD/Fs) en mostres de vegetació i de sòls, com a monitors a curt i llarg termini, respectivament. El 2002, es va iniciar una nova campanya de seguiment, que es va estendre durant un període de 4 anys. Al 2006, es va iniciar una tercera fase del programa de vigilància, que com a novetat incloua un nou monitor, l'aire ambiental, als dos pre-existents (sòls i vegetació). En paral·lel, l'any 2007 es va iniciar un estudi pre-operacional per conèixer els nivells de contaminants microbiològics (bacteris, *Aspergillus fumigatus*, un fong potencialment molt tòxic, i altres fongs) i de compostos orgànics volàtils (COVs) al voltant de la mateixa incineradora, previ a l'adaptació de la planta als nous requeriments de la Directiva Marc de Residus.

La incineradora de residus especials de Constantí, actualment Ecoparc de Residus Industrials (ERI), es troba situada al polígon industrial de Constantí, sent l'única incineradora de residus industrials de tot l'Estat Espanyol. Per tal d'avaluar la potencial influència i l'impacte d'aquesta instal·lació sobre el medi i la població resident al Camp de Tarragona, des de l'any 1998, el LTSM de la URV ha dut a terme un pla de vigilància i control ambiental, i dels riscos sobre la salut pública, per exposició a metalls pesants i PCDD/Fs. Part del programa suposa també l'anàlisi de mostres de vegetació i sòls recollides als voltants de la instal·lació.

L'Ecoparc-2 situat a Montcada i Reixac és una planta de TMB que gestiona un percentatge important de la fracció orgànica dels residus municipals que es generen a l'àrea metropolitana de Barcelona i part de la fracció "resta". L'any 2010 es va iniciar un programa de vigilància ambiental de la planta, recollint mostres d'aire situades a diferents direccions i distàncies de la planta i determinant-ne els nivells de COVs i bioaerosols. La informació obtinguda fou emprada per avaluar els riscos per a la salut de la població per exposició a COVs. Així mateix, es van comparar els nivells d'aquests agents químics i biològics amb els obtinguts prèviament en un estudi d'higiene laboral a l'interior de les instal·lacions.

Continuant amb els programes de seguiment ambiental, i considerant les opcions escollides per a una millor gestió dels residus segons la Directiva Marc dels Residus, com són les incineradores amb recuperació d'energia i les plantes de tractament

mecànic-biològic, s'ha realitzat una monitorització ambiental de contaminants químics i microbiològics als voltants d'aquestes tres plantes de tractament de residus, per avaluar si aquestes alternatives podien suposar un problema per a la salut de les persones i del medi.

L'objectiu d'aquesta tesi ha estat determinar els nivells ambientals de contaminants orgànics, microbiològics i metalls pesants en diferents matrius (aire, vegetació i sòls) a les rodalies de tres plantes de tractament de residus de Catalunya (IRSU de Tarragona, ERI de Constantí i Ecoparc-2 de Montcada i Reixac). Aquestes dades han permès estimar l'exposició humana a agents químics i biològics potencialment emesos per les instal·lacions, i avaluar els potencials riscos per a la salut de la població resident a les rodalies de les mateixes.

Els resultats han indicat que les dues plantes incineradores de residus del Camp de Tarragona no suposen una font rellevant de PCDD/Fs i metalls pesants per al medi circumdant d'ambdues instal·lacions. En termes generals, els nivells actuals de PCDD/Fs en aire, sòls i herbes, així com els nivells de metalls en sòls i herbes als voltants de les dues plantes, es troben a la part baixa comparant-los amb els valors d'altres plantes d'incineració, i els voltants d'altres zones industrials, urbanes o semi-rurals.

Les concentracions de compostos orgànics volàtils i de bioaerosols, determinades a les rodalies de la IRSU de Tarragona i de l'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac, tampoc representen una font important de contaminació, mentre que l'exposició humana a COVs és poc rellevant, i en cap cas suposa un risc addicional notable per a la salut de les persones. Els nivells de bioaerosols i COVs determinats tant als voltants de la IRSU de Tarragona, com a l'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac, també són baixos en comparació amb els corresponents a l'interior i a l'exterior d'altres plantes de compostatge i de TMB, sent fins i tot inferiors als determinats en ambients de diverses zones urbanes i industrials.

En conclusió, des d'un punt de vista de salut pública, la valorització energètica de residus i el tractament mecànic-biològic no suposen un risc addicional per a la salut humana derivat de l'exposició a diversos contaminants químics i microbiològics. En conseqüència, en la línia de la Directiva Marc de Residus, aquests sistemes poden ser alternatives adients a tenir molt en compte pel tractament dels residus, ja que l'impacte

ambiental derivat de les emissions de PCDD/Fs, metalls, COVs i bioaerosols és força baix.

Capítol I. Introducció general

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

1. INTRODUCCIÓ

Des del punt de vista ambiental el millor residu és aquell que no es genera. Tanmateix, en els darrers anys, tant a Catalunya com a la resta d'Europa, els residus municipals no han parat de créixer. Això ha provocat una major necessitat de poder gestionar-los correctament. Per aquest motiu, la nova Directiva Europea 2008/98/CE (DOCE, 2008), comunament designada com a “Directiva Marc de Residus”, va situant progressivament la prevenció de residus com la primera prioritat en la seva gestió. Entre els conceptes més importants que incorpora la Directiva es troben:

- La sensibilització vers la problemàtica dels residus, basada en el reciclatge, la reutilització, i la millora de la disposició final.
- Fa responsable de la gestió dels residus a qui els produeix. Així, els ha de gestionar de manera que assegurin un alt nivell de protecció de l'ambient i de la salut humana.
- Contempla el principi d'autosuficiència i proximitat.
- La promoció de plans de gestió dels residus, així com desenvolupar programes de prevenció de residus.
- Trencar el vincle entre el creixement econòmic i els impactes ambientals associats a la generació de residus.

A Catalunya aquesta Directiva es va transposar mitjançant el Decret Legislatiu 1/2009 (DOGC, 2009), que té com a principal objectiu millorar la qualitat de vida de la ciutadania de Catalunya, obtenir un alt nivell de protecció del medi i dotar els ens públics competents amb mecanismes d'intervenció i control que garanteixin una gestió sense perill per a la salut de les persones, i reduir l'impacte ambiental. Entre d'altres aspectes destacats inclou:

- Prevenir els riscos per a l'aigua, l'aire, el sòl, la flora i la fauna.
- Eliminar les molèsties per sorolls i olors.
- Respectar el paisatge i els espais naturals i, especialment, els espais protegits.
- Impedir l'abandonament, l'abocament, i en general, tota disposició incontrolada dels residus.

- Fomentar, per aquest ordre la prevenció i la reducció de la producció dels residus i llur perillositat, llur reutilització, el reciclatge i altres formes de valorització material.

Fins fa relativament pocs anys, la via més utilitzada per gestionar els residus era l'abocador. Donat que és una de les vies més econòmiques es continua portant a terme, englobant fins a un 45% del total de residus generats a Catalunya (ARC, 2009) (Figura 1.1.).

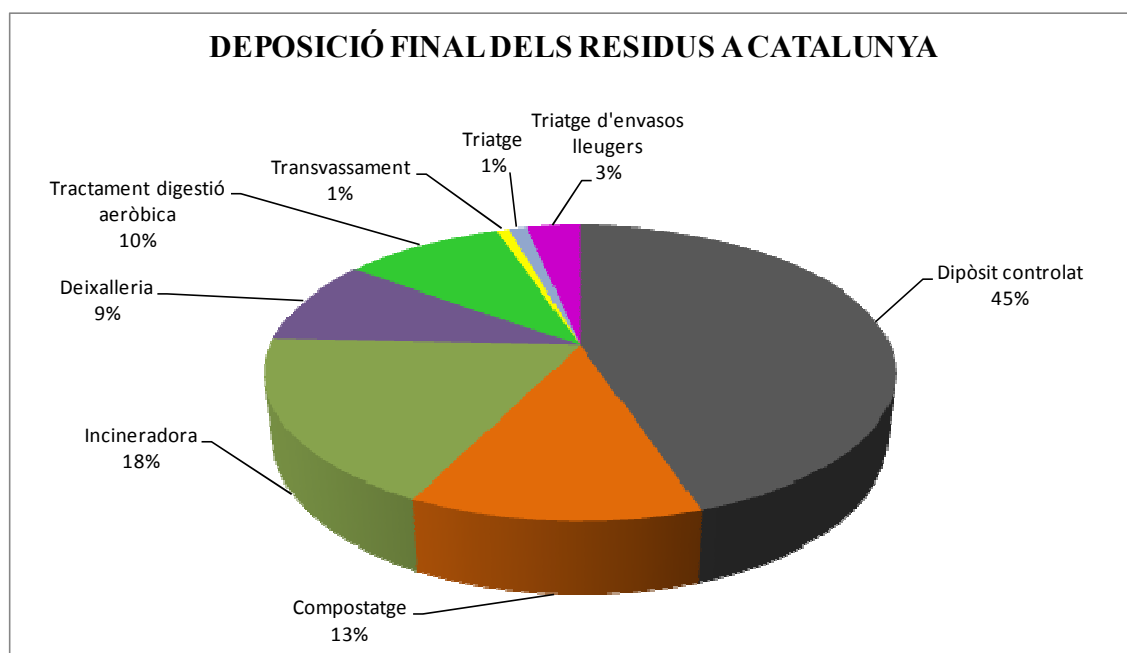


Figura 1.1. Deposició final dels residus a Catalunya (any 2009).

Font: Agència de residus de Catalunya. Dades de l'any 2009.

La falta de recuperació d'energia i materials, juntament amb els riscos potencials per a la salut relacionats amb l'eliminació de residus, i l'emissió de gasos d'efecte hivernacle i els lixiviats, han portat a considerar noves alternatives (El-Fadel i col·ls., 1997; Staub i col·ls., 2011). La incineració i més concretament la incineració amb recuperació d'energia s'ha convertit en una opció a bona part d'Europa. Tot i així la preocupació pública sobre la incineració i la importància de desenvolupar estratègies sostenibles de residus ha comportat l'aparició de noves tecnologies com ara el tractament mecànic-biològic (TMB), les digestions anaeròbies i el compostatge. Les plantes de TMB semblen ser una alternativa adequada per reduir la fracció orgànica dels residus sòlids urbans (RSU) abans del seu abocament o incineració (de Araújo Morais i col·ls., 2008).

Per altra banda, el compostatge de residus orgànics ha demostrat ser un mitjà eficaç per reduir els materials dipositats o incinerats, a més de la seva posterior utilització en diverses aplicacions agrícoles.

Tot i el seu interès, existeix encara una gran incertesa al voltant de l'impacte que les plantes de compostatge i de TMB poden tenir en l'entorn i en la salut de la població. De fet, alguns estudis han detectat efectes adversos per a la salut de les persones que treballen en plantes de compostatge i de TMB (Giusti, 2009; Chen i col·ls., 2010). A més de l'exposició laboral, les persones que viuen a les proximitats d'aquestes instal·lacions també poden estar exposades a compostos orgànics volàtils i a microorganismes degut a la dispersió atmosfèrica de partícules (Sykes i col·ls., 2007). Un altre important inconvenient són les molèsties ocasionades per la generació d'olors durant el tractament dels residus (Sironi i col·ls., 2006).

1.1. Gestió de residus a Catalunya

L'Agència de Residus de Catalunya (ARC), és una entitat de dret públic, regulada per l'article 1.b del Decret legislatiu 2/2002 (DOGC, 2002), pel qual s'aprova el Text Refós de la Llei 4/1985 de l'Estatut de l'empresa pública catalana.

L'ARC té competència sobre els residus que es generen a Catalunya i els que es gestionen al seu àmbit territorial. Queden exclosos de la seva competència els residus radioactius, els residus resultants de la prospecció, l'extracció, el tractament i l'emmagatzematge de recursos minerals i de l'explotació de pedreres, els residus d'explotacions agrícoles i ramaderes que no siguin perillosos i s'utilitzin exclusivament en el marc de l'explotació agrària, els explosius desclassificats, les aigües residuals i els efluentes gasosos emesos a l'atmosfera.

El seu primer objectiu és millorar la qualitat de vida de la població de Catalunya i protegir l'ambient. L'ARC gestiona els residus mitjançant diferents programes com ara el Programa de Gestió de Residus Municipals de Catalunya (PROGREMIC), el qual és juntament amb el Pla Territorial Sectorial d'Infraestructures de Gestió de Residus Municipals, un instrument normatiu essencial de planificació del Govern de la Generalitat en aquest àmbit. El PROGREMIC desenvolupa els criteris del Pla d'acció per a la gestió de residus municipals a Catalunya 2005-2012 basats en el foment de la prevenció, l'augment i extensió territorial de la recollida selectiva i en el tractament de

tots els residus. Per als residus perillosos, es desenvolupa el programa de gestió de residus industrials de Catalunya (PROGRIC) per al període 2007-2012. L'estructura del PROGRIC 2007-2012 és àmplia, i inclou la descripció de la situació actual pel que fa a la gestió dels residus industrials a Catalunya, l'evolució durant els darrers anys, els principis rectors, les hipòtesis de treball, els objectius de gestió, els eixos d'actuació, i els instruments que s'utilitzaran per realitzar totes les actuacions contemplades per a garantir els objectius establerts.

Com s'ha pogut observar a la Figura 1.1 es presenten les diferents destinacions finals dels residus a Catalunya. Tot i que la destinació en dipòsit controlat és l'opció predominant, els diferents tractaments ja superen amb més de la meitat la gestió dels residus a Catalunya, amb una tendència creixent.

A la Figura 1.2 es presenta l'evolució des de l'any 2001, fins a l'objectiu marcat per a l'any 2012, en la generació de residus a Catalunya, així com també la població i el ràtio entre la població i la quantitat de residus generats. Es pot observar un pic màxim a l'any 2004, estabilitzant-se durant els següents 3 anys i posteriorment disminuint.

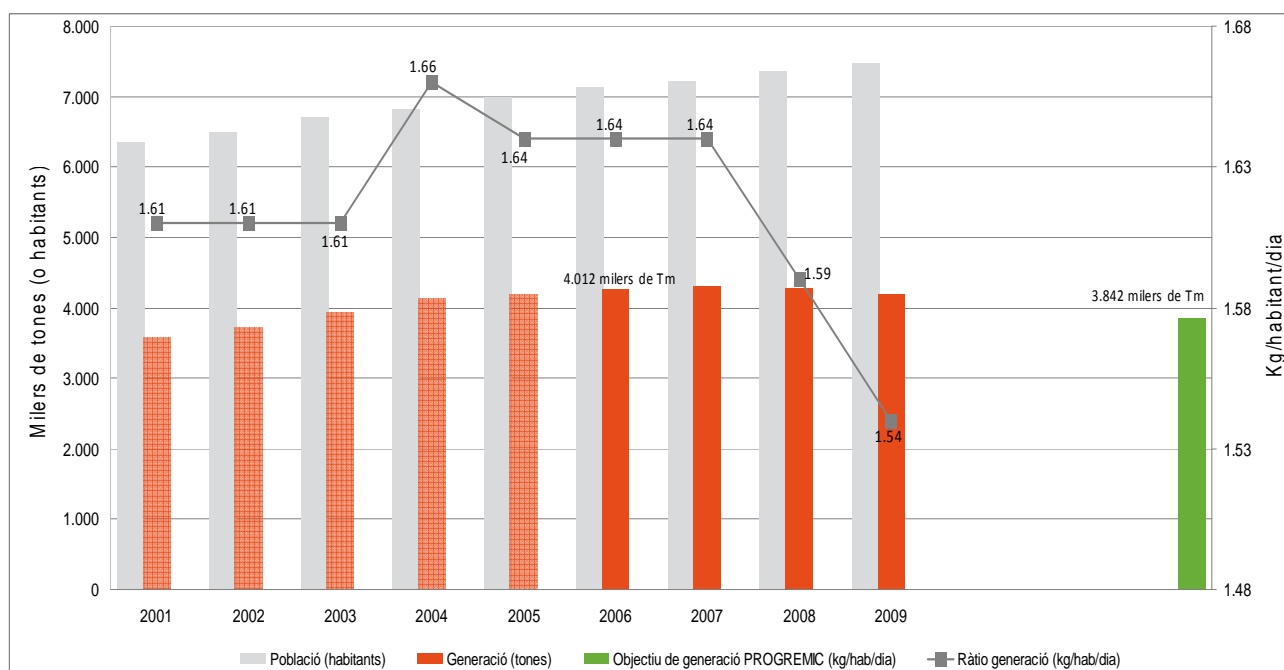


Figura 1.2. Evolució de la Generació de Residus Municipals Totals a Catalunya.
Font: Portal Progremic.

1.2. La Incineració

La incineració dels residus municipals té els seus inicis a finals del s. XIX, època en què es cremaven uns residus domiciliaris que contenien quantitats importants de restes de carbó. Fins a la dècada dels 50, les incineradores i el fum que alliberaven al medi eren acceptades sense cap preocupació per part de la població. A partir dels anys 60 van començar a sorgir normatives sobre la contaminació de l'aire que van comportar una millora dràstica en els sistemes d'incineració, entre els quals l'aplicació de sistemes de depuració de gasos de la combustió i la recuperació d'energia.

Inicialment, les directives 89/369/CE i 89/429/CE van establir les normes per a la prevenció i reducció de la contaminació atmosfèrica procedent de la incineració de residus municipals, mentre que la incineració de residus perillosos es va regular mitjançant la Directiva 94/67/CE. Una evolució dràstica de la regulació europea es materialitzà amb la Directiva 2000/76/CE, de 4 de desembre, relativa a la incineració de residus, amb la qual es van fixar en l'àmbit de la Unió Europea els requeriments aplicables a aquesta activitat de gestió de residus (DOCE, 2000a). Aquesta Directiva es va transposar al marc legal espanyol a través del Reial Decret 653/2003, tot i que ja estava parcialment introduïda a Catalunya a través del Decret 80/2003. Aquesta directiva va entrar en vigor per a les noves instal·lacions al desembre de l'any 2002, i per a les instal·lacions preexistents al desembre del 2005. La directiva estableix els límits d'emissió a l'atmosfera més exigents que hi ha avui dia a escala mundial per a qualsevol tipus d'instal·lació. Els valors límit relatius a metalls pesants i PCDD/Fs es mostren a la Taula 1.1.

Taula 1.1. Concentracions límit d'emissió a l'atmosfera per a incineradores de residus. Mesurats en mg/m^3 a una temperatura de 273 K, 101.3 kPa, 11% O_2 , gas sec i període de mesura de 24 hores.

Contaminants	2000/76 CE Incineració de Residus
Partícules totals	10
Cd + Tl	<0.05
Hg	<0.05
Sb + As + Pb + Cr + Cu + Mn + Ni + V + Sn	<0.05
Dioxines + Furans ($\text{ng TEQ}/\text{m}^3$)	0.1

1.2.1. La planta incineradora de residus sòlids urbans de Tarragona

La incineradora de residus sòlids urbans (IRSU) de Tarragona es troba ubicada al polígon industrial de Riu Clar a Tarragona. Està operativa des de 1991, i tracta unes 145.000 tones de residus a l'any, cobrint les necessitats d'una població d'aproximadament 350.000 habitants. Té dues línies independents d'aproximadament 9.6 t/h de residus urbans. El sistema de depuració de gasos és de tecnologia danesa, utilitzant un reactiu d'òxid de calci amb recirculació per optimitzar les reaccions estequiomètriques. També s'addiciona carbó actiu per tal de depurar contaminants com el mercuri i les dioxines i furans. La planta realitza també un aprofitament d'escòries, produint materials utilitzables en obres públiques i recuperació de metalls com l'alumini, el coure o ferro. A la instal·lació també es disposa d'un sistema d'embalatge per a l'emmagatzemament temporal de residus. A la Figura 1.3 es mostra un esquema de la planta.

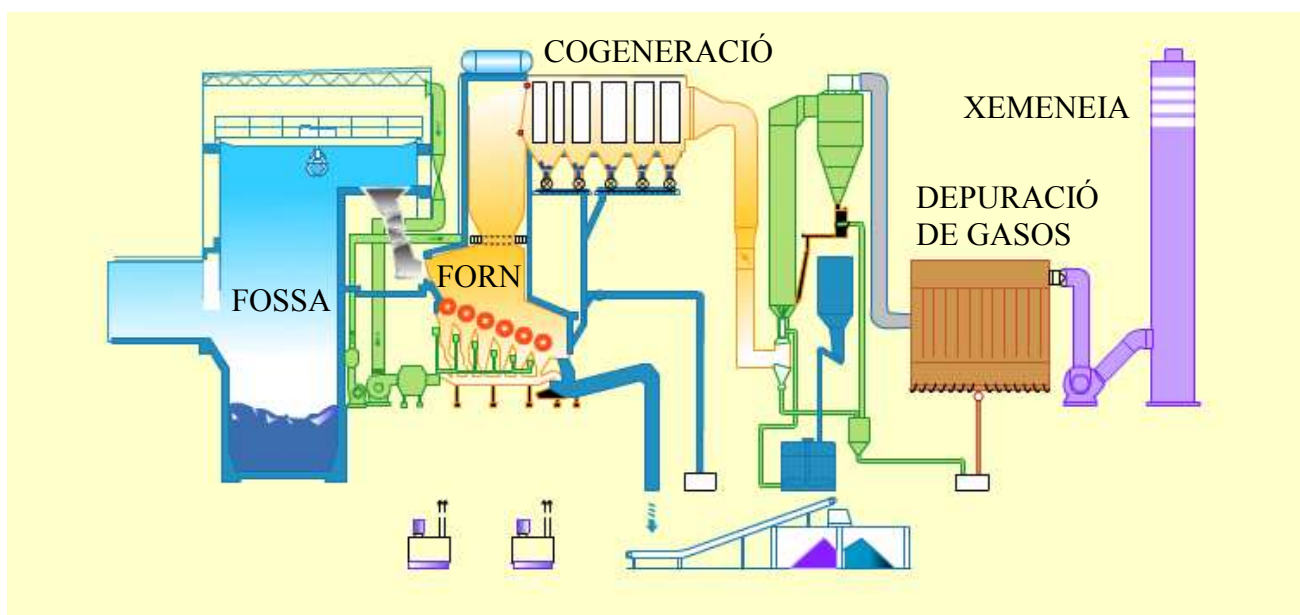


Figura 1.3. Esquema de la incineradora de residus urbans de Tarragona.
Font: Servei d'incineració de residus urbans SA (Sirusa).

El 1996, es va iniciar un programa de vigilància amb l'objectiu de proporcionar informació sobre l'impacte ambiental de la instal·lació, especialment pel que fa als nivells de dioxines i furans (PCDD/Fs) i metalls pesants en mostres de vegetació i de sòls, com a monitors a curt i llarg termini, respectivament. El 2002 es va iniciar una nova campanya de seguiment, per un període de 4 anys, obtenint-ne noves mostres de

vegetació i sòl per a l'anàlisi de metalls i PCDD/Fs. A l'any 2006, es va començar una tercera campanya que incloïa a més dels dos monitors anteriors, un nou monitor, l'aire. Amb la introducció de l'aire es pot realitzar un anàlisi integral considerant diversos compartiments ambientals (sòl, vegetació i aire), aquest nou monitor ens dóna unes dades de l'estat actual de la contaminació.

1.2.2. La incineradora de residus industrials de Constantí

La única incineradora de residus industrials de tot l'Estat Espanyol opera al Camp de Tarragona, al polígon industrial de Constantí. La instal·lació aglutina tot un seguit de processos de combustió, filtrat i rentat de gasos que permeten minimitzar l'emissió de contaminants al medi (Figura 1.4). La planta disposa d'un control integrat amb la presència d'analitzadors en continu connectats a temps real amb el Departament de Medi Ambient i amb l'Ajuntament de Constantí, garantint el compliment de la legislació sobre emissions catalana, estatal i europea. També cal destacar que l'energia produïda per la combustió dels residus s'aprofita mitjançant la caldera que produeix vapor per alimentar una turbina que transforma en energia elèctrica. A l'any l'energia produïda supera els 18.000 MWh. La planta gestiona els residus incinerables generats per tots els sectors industrials. La incineradora pot rebre els residus líquids i pastosos en camions cisterna i, si fos necessari injectar-los directament de la cisterna al forn. A més pot rebre residus en bidons, sigui quin sigui el seu estat físic, contant amb dues línies d'introducció al forn, una directa i una altra mitjançant una trituradora.

Per tal d'avaluar la potencial influència i l'impacte d'aquesta instal·lació sobre el medi i la població resident al Camp de Tarragona, des de l'any 1999, s'ha dut a terme un pla de vigilància i control ambiental, dels riscos sobre la salut pública per exposició a metalls pesants i PCDD/Fs. Aquest programa de monitorització inclou l'anàlisi de mostres de vegetació i sòls recollides als voltants de la instal·lació.

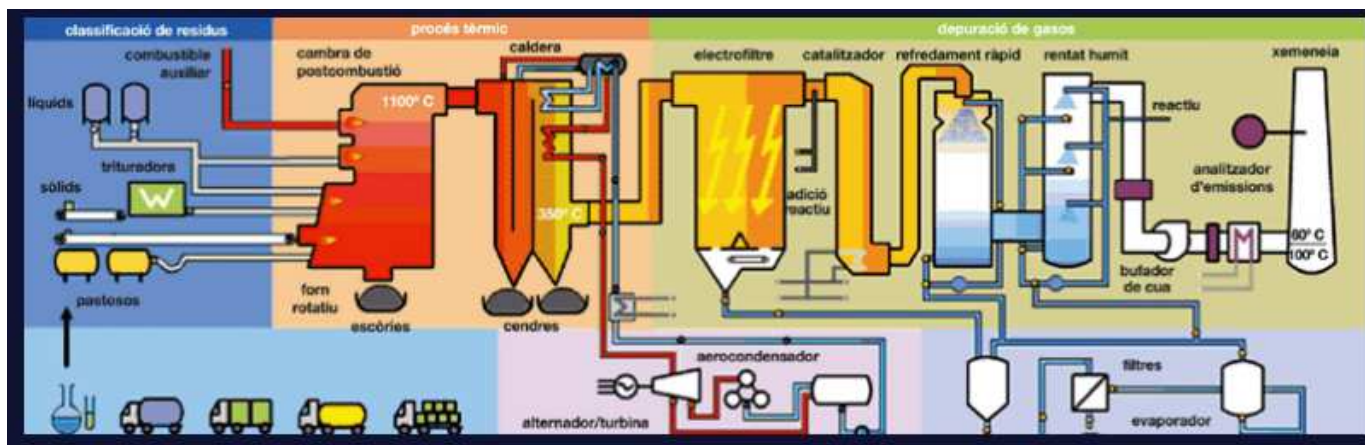


Figura 1.4. Esquema de la incineradora de residus industrials de Constantí.

Font: Gestió de residus especials de Catalunya S.A. (Grecat).

1.3. El tractament mecànic-biològic

El tractament mecànic-biològic (TMB) és el tractament que s'aplica a la matèria orgànica recollida selectivament i a la fracció resta abans de la disposició final. Consisteix a separar i classificar mecànicament els materials reciclables que poden haver quedat en aquestes dues fraccions, i a tractar la matèria orgànica restant mitjançant processos biològics. Aquest tipus de tractament té una importància creixent, perquè el 37% en pes del total de residus que es generen als municipis metropolitans és matèria orgànica i cal prioritzar-ne l'aprofitament. A més, en la fracció resta encara hi pot haver un elevat percentatge de matèria orgànica que es pot seleccionar i tractar.

Tractament mecànic

La part mecànica del tractament consisteix a separar els elements que puguin ser reciclats (plàstics, metalls, vidre, etc.) continguts en la matèria orgànica o la fracció resta. Per fer-ho, s'empren processos tant de selecció manual com automàtica amb cintes, elements magnètics i garbells, entre d'altres, de manera semblant a la de qualsevol planta de triatge. En aquesta part del tractament s'aconsegueix que els materials recuperables quedin separats per fraccions i, a més, una matèria orgànica de la qual s'han extret la majoria d'impropis.

Tractament biològic

La part biològica del tractament pot englobar dos tipus de processos: el compostatge i la metanització o digestió anaeròbia. Aquests dos processos es poden combinar sotmetent primer la matèria orgànica a una digestió anaeròbia i efectuant un procés de compostatge secundari. Amb aquests dos processos o a la seva combinació, a banda dels productes ja esmentats, es redueix la càrrega contaminant dels residus, la producció de lixiviats i l'emissió de gasos d'efecte hivernacle.

1.3.1. L'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac

Les plantes de tractament mecànic-biològic (TMB) són conegudes a Catalunya com a ecoparc. Aquests s'estableixen per tal d'aconseguir una valorització energètica i dels materials mitjançant dues línies d'operació per al tractament de la fracció orgànica dels residus sòlids urbans (RSU) i la fracció resta. Un altre dels objectius d'aquestes instal·lacions és el de reduir la quantitat de residus i millorar les seves característiques amb la finalitat de complir amb la legislació de la UE. A Catalunya es troben en funcionament quatre ecoparc. Tots ells a l'àrea metropolitana de Barcelona. L'Ecoparc-2, situat a Montcada i Reixac, va entrar en funcionament l'any 2004. Té una capacitat de gestió total de 240,000 tones/any de residus, bàsicament fraccions de RSU i residus orgànics verds de diferents municipis de l'àrea metropolitana de Barcelona. Recentment, una nova línia d'envasos s'ha posat en funcionament per al tractament d'envasos lleugers de plàstic, permetent un processament addicional anual de 27,500 tones, arribant a una capacitat total de 267,500 tones/any. A la Figura 1.5 es presenta l'esquema general del procés.

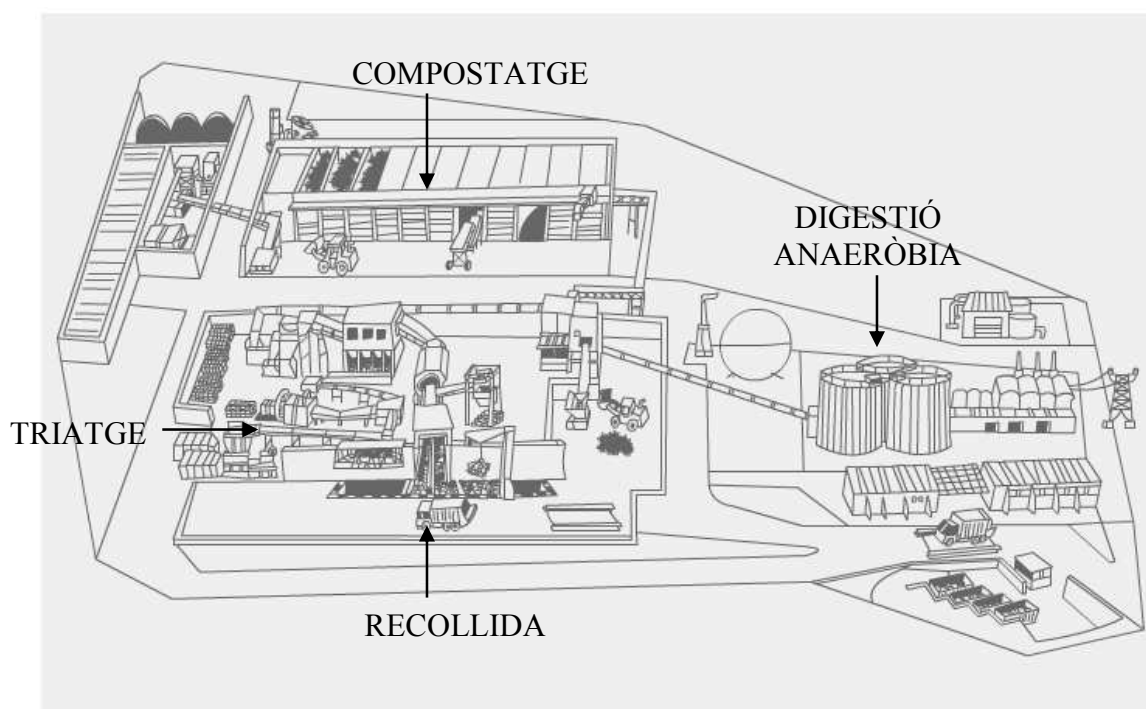


Figura 1.5. Esquema de l'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac.
Font: Àrea Metropolitana de Barcelona.

1.4. Contaminants d'interès

Els contaminants avaluats en el present estudi inclouen una sèrie d'agents químics que, pel seu interès toxicològic, poden suposar un risc per a la salut de les persones i per al medi.

Aquests tòxics són els següents:

- ❖ Metalls: arsènic (As), beril·li (Be), cadmi (Cd), cobalt (Co), crom (Cr), coure (Cu), mercuri (Hg), manganès (Mn), níquel (Ni), plom (Pb), antimoni (Sb), tal·li (Tl) i vanadi (V).
- ❖ Dibenzo-*p*-dioxines i dibenzofurans policlorats (PCDD/Fs).
- ❖ Compostos orgànics volàtils: benzè, toluè, etilbenzè, *m,p*-xilè, *o*-xilè, estirè, naftalè, clorur de metilè, 1,2-dicloroetà, cloroform, 1,3,5-trimetilbenzè, 1,2,4-trimetilbenzè, tricloroetilè, *p*-isopropiltoluè, *n*-propilbenzè, isopropilbenzè, 1,3-butadiè, *p*-tert-butiltoluè i formaldehid.
- ❖ Bioaerosols: bacteris totals, bacteris gram negatius i fongs.

L'Agència Internacional de Recerca del Càncer (IARC) i l'Agència de Protecció Ambiental nord-americana (US EPA), classifiquen diversos contaminants en funció de la seva carcinogenicitat. A les taules 1.2 i 1.3 es pot observar els diferents grups establerts i les seves descripcions segons dites agències.

Taula 1.2. Grups establerts segons la IARC i la seva descripció.

Grups	IARC
Grup 1	Cancerigen en humans amb evidència suficient obtinguda d'estudis epidemiològics
Grup 2A	Probable cancerigen en humans
Grup 2B	Possible cancerigen en humans
Grup 3	No classificable com a cancerigen en humans
Grup 4	Probablement no cancerigen en humans

Taula 1.3. Grups establerts per la US EPA i la seva descripció.

Grups	EPA
Grup A	Cancerigen humà
Grup B	Probable cancerigen humà
Grup C	Possible cancerigen humà
Grup D	No classificada la carcinogènesi humana
Grup E	Evidència de no cancerigen per humans

Descripció dels contaminants analitzats

En aquest apartat es detalla la relació de contaminants que s'han analitzat en el conjunt de l'estudi. Cadascun d'ells ve acompanyat d'una descripció sobre les seves característiques generals, les vies d'exposició que els generen i els possibles efectes que poden tenir sobre la salut humana.

1.4.1. Metalls pesants

Els metalls pesants són un grup d'elements químics que presenten una densitat relativament alta i una determinada toxicitat per a la salut humana. Tots es troben presents de forma natural al medi. Tot i això, el seu ampli ús antropogènic, fa que la proporció en què són alliberats a l'ambient i la seva posterior dispersió siguin molt superiors a les que es produirien a través dels seus cicles geològics i biològics naturals. Entre els diversos metalls, n'hi ha que són elements essencials per als humans, com ara el cobalt (Co), el coure (Cu), el crom en el seu estat d'oxidació +3 (Cr^{+3}) i el manganès

(Mn), tot i que poden també ser tòxics en funció de la concentració en què es trobin. D'altra banda, altres metalls poden ser a molt petites quantitats tòxics com ara l'arsènic (As), el cadmi (Cd), el mercuri (Hg), el plom (Pb), i el tal·li (Tl). Tots ells mostren formes de toxicitat específiques depenent en gran mesura de la seva concentració i, en alguns casos, de la seva forma química. No es coneix cap mecanisme homeostàtic que els reguli, i és ben conegut que l'exposició crònica a aquests elements (fins i tot a dosis baixes) pot tenir efectes adversos per a la salut de les persones. Són molt persistents i bioacumulables, i es troben àmpliament distribuïts per tot el planeta. Un cop incorporats als teixits de plantes i animals, entren a la xarxa tròfica i, per tant, als aliments, que constitueixen una de les principals vies a través de la qual arriben a l'ésser humà (ACSA, 2010).

La US EPA també estableix valors de referència per a substàncies no cancerígenes (dosi de referència oral o concentració de referència per inhalació) i factors de potència cancerígena per poder realitzar l'avaluació del risc sobre la salut humana. La Taula 1.4 detalla els valors toxicològics dels elements estudiats aquí.

Taula 1.4. Distribució per als metalls pesants analitzats segons la seva carcinogenicitat, dosi de referència, factors de potència cancerígena i concentracions de referència.

Metalls pesants	IARC*	US EPA*	RfD _o (mg/kg-dia)	SF _o (mg/kg-dia) ⁻¹	IUR (µg/m ³) ⁻¹	RfC _i (mg/m ³)
As	Grup 1	Grup A	3.0E-04	1.5E+00	1.5E-05	4.3E-03
Be	Grup 1	Grup B1	2.0E-03	-	2.0E-05	2.4E-03
Cd	Grup 1	Grup B1	5.0E-04	-	1.0E-05	1.8E-03
Cr ⁺⁶	Grup 1	Grup A	3.0E-03	5.0E-01	1.0E-04	8.4E-02
Cu	Grup 3	-	4.0E-02	-	-	-
Hg elemental	Grup 3	Grup C	1.6E-04	-	3.0E-04	-
Mn	-	Grup D	2.4E-02	-	5.0E-05	-
Ni	Grup 1	Grup A	2.0E-02	-	9.0E-05	2.6E-04
Pb	Grup 2B	Grup B2	-	-	-	-
Tl	-	-	6.6E-05	-	-	-
V	-	-	5.0E-03	-	-	-

RfD_o: Dosi de referència oral; SF_o: Factor de potència cancerígena oral; IUR: Risc unitari per inhalació; RfC_i: Concentració de referència per inhalació; *:Veure a les Taules 1.2 i 1.3 els grups establerts per la IARC i per l'US EPA i les seves respectives descripcions.

Arsènic

Característiques generals

L'As es classifica com a metal·loide ja que presenta propietats de metall i de no-metall. L'arsènic es pot trobar tant en forma inorgànica com orgànica. D'una banda, les formes inorgàniques As_2O_3 , As_2O_5 o AsH_3 , són les més tòxiques. De l'altra, l'As orgànic, molt menys tòxic, s'origina com a forma de detoxificació per la biotransformació mitjançant diversos organismes (Qin i col·ls., 2009).

Fonts i vies d'exposició

L'alliberament natural d'As inorgànic es produeix a causa de l'alteració i l'erosió de les roques i del sòl, on es troba en diferents formes (arsina, arsenits, arsenats i òxids). Pel que fa a les fonts antropogèniques, les més importants, una part s'allibera a causa de la seva utilització en la fabricació de plaguicides, esmalts o aliatges, com també en la indústria del vidre. També pot tenir el seu origen en l'abocament de residus domèstics i industrials, la combustió del carbó i fusta, la mineria, la foneria de metalls i la incineració de residus.

L'exposició no ocupacional a l'As es produeix principalment mitjançant la ingesta d'aliments (>95%), especialment peix i marisc (Domingo i col·ls., 2007a,b). Sortosament, el percentatge d'As inorgànic és notablement més elevat respecte a l'As orgànic (Fattorini i col·ls., 2004). D'altra banda, les vies inhalatòria i tòpica són contributivament menys importants (Martorell i col·ls., 2010).

Efectes adversos sobre la salut

Diversos estudis epidemiològics han revelat una relació entre concentracions elevades d'As en aigua i elevades incidències de càncer de pell (Rossman i col·ls., 2004). Així mateix, també s'ha establert una correlació positiva entre la inhalació d'As i el càncer de pulmó, a més d'associar-se aquest element amb un increment en el risc de desenvolupar càncer de bufeta urinària, de fetge de ronyó o de pròstata (Jomova i col·ls., 2011; Singh i col·ls., 2011; Smeester i col·ls., 2011). L'arsènic produeix diferents efectes tòxics depenent si es tracta d'una exposició aguda, normalment de tipus accidental, o bé crònica, a partir de la dieta. Els símptomes d'intoxicació per una

exposició crònica per via oral comprenen, entre d'altres, alteracions a nivell del sistema gastrointestinal, hepàtiques, deteriorament del sistema nerviós central, renals, astènia, anèmia, lesions vasculars i arítmies i debilitat muscular. També pot produir diverses alteracions dermatològiques, com hiperqueratinització i pigmentació de la pell amb l'aparició de petits corns als palmells, les plantes dels peus i el tors.

Cadmi

Característiques generals

El cadmi (Cd) és un element no essencial, que es troba en escassa proporció a l'escorça terrestre, generalment en forma de clorur, sulfat, i de forma més habitual formant compostos complexos amb altres metalls. També s'utilitza per preparar pigments per a la fabricació de pintures i plàstics i com estabilitzant d'aquests darrers. Les propietats mecàniques de determinants aliatges de coure milloren amb l'addició de Cd, i també s'utilitza per a la fabricació de bateries alcalines (Balwin i Marxhall, 1999).

Fonts i vies d'exposició

La dieta és la principal via d'exposició per als humans (Perelló i col·ls., 2008), de manera que aliments rics amb cadmi poden incrementar la incorporació d'aquest en els humans, tot i que una part important del total assimilat pot procedir de l'aigua de beguda. Donat que el fum del tabac conté Cd, una exposició a nivells significatius es troba amb la gent fumadora (Dhaware i col·ls., 2009; Afridi i col·ls., 2009). Una altra via podria ser respirant aire contaminat al treball o vivint a prop d'indústries que alliberin cadmi a l'ambient.

Efectes adversos sobre la salut

L'absorció de cadmi per la pell és mínima, i la intestinal pot ser d'entre el 5% i el 10% del cadmi ingerit absorbit al tracte digestiu, i la major part és eliminat per la femta. La part absorbida s'acumula al fetge i als ronyons. El cadmi abandona el cos lentament, la qual cosa comporta que tendeixi a romandre-hi durant anys. L'organisme és capaç de transformar la major part d'aquest metall en una forma no nociva, i si se n'absorbeix en excés, el fetge i els ronyons són capaços de transformar-lo completament a la forma innòcua. Un dels desastres ambientals més greus per intoxicació de cadmi va ser el que

es coneix com la malaltia Itai-Itai al Japó, produït a finals de la Segona Guerra Mundial, pel consum d'arròs i aigua contaminats amb Cd (Kobayashi i col·ls., 2009a,b).

Crom

Característiques generals

El crom (Cr) és un metall de transició dur, fràgil, gris i brillant. És molt resistent a la corrosió. En el seu estat d'oxidació +3 es considera el crom un element essencial, però realment es desconeix amb exactitud les seves funcions. Sembla que participa amb el metabolisme dels lípids i dels hidrats de carboni, així com en altres funcions. Alguns complexos semblen participar en la potenciació de l'acció de la insulina de manera que la manca de crom pot causar una intolerància a la glucosa (Sharma i col·ls., 2011).

Fonts i vies d'exposició

El crom es troba a la superfície de les roques, als sòls i al mar. En general, els afluents industrials que contenen crom s'incorporen a les aigües, i puntualment, arriben als oceans. El crom també arriba a l'ambient a partir de tots els processos de combustió, incloent els incendis forestals. Avui en dia l'ús del crom està extensament difós a la indústria, en aliatges amb resistència a la corrosió, acers inoxidable i s'utilitzen les seves sals com a colorants de vidre i ceràmica.

Efectes adversos sobre la salut

El crom com a metall no és especialment tòxic, però els seus productes d'oxidació (cromats, bicromats, àcid cròmic) són molt tòxics per la seva acció càustica. Els efectes tòxics més rellevants estan relacionats amb la presència de crom trivalent, i especialment hexavalent, la forma més tòxica (Dalcin i col·ls., 2011). Aquests són agents desnaturalitzants de les proteïnes i precipitants dels àcids nucleics i s'eliminen molt lentament a través de l'orina (Zhang i col·ls., 2011). L'efecte de la toxicitat cutània del crom consisteix en dermatosis, presentant-se en forma d'úlceres cutànies o dermatitis al·lèrgica. Una altra via d'intoxicació és la inhalatòria, produint inflamació de les vies respiratòries (Corbella, 2000; ATSDR, 2009a).

Mercuri

Característiques generals

El mercuri (Hg) es troba naturalment al medi i existeix en diferents formes. Aquestes es poden classificar en tres tipus: i) mercuri metàl·lic o mercuri elemental, ii) mercuri inorgànic, i iii) mercuri orgànic. La seva combinació amb altres elements com el sofre, l'oxigen o el clor poden originar formes de mercuri inorgàniques. A més, el mercuri també pot combinar-se amb el carboni formant compostos orgànics. El més comú és el metilmercuri, produït pels microorganismes en el sòl i l'aigua, però que es veu incrementat en els teixits dels peixos. Degut a la seva lipofília i la gran capacitat de fixació en les proteïnes, presenta un elevat grau de bioacumulació, que com a resultat produeix una biomagnificació considerable cap als nivells superiors de la xarxa alimentària (Falcó i col·ls., 2006; Martí-Cid i col·ls., 2008; Perelló i col·ls., 2008). És per això que els peixos predadors de vida llarga, com les tonyines, el peix espasa o els taurons, poden acumular grans quantitats d'aquest metall (DOCE, 2006).

Fonts i vies d'exposició

Aproximadament una tercera part del mercuri alliberat al medi té el seu origen en fenòmens naturals, com les erupcions volcàniques, la volatilització des de l'escorça terrestre o la mateixa erosió de les roques que el contenen. Les altres dues terceres parts són d'origen antropogènic i s'alliberen principalment durant els processos d'obtenció d'energia elèctrica a partir del carbó i com a conseqüència de la utilització generalitzada de combustibles fòssils. L'emissió procedent d'incineradores de residus urbans i hospitalaris, l'explotació de mines de mercuri, or i plata, la producció de clor i sosa càustica i l'activitat de les pròpies indústries que l'utilitzen per a obtenir productes finals són importants fonts de concentracions de vapor de mercuri a l'atmosfera (Chang i col·ls., 2000). L'exposició al mercuri es produeix bàsicament a través de l'aigua de beguda i de la dieta, principalment per ingesta de peix, on es troba majoritàriament com a metilmercuri. Les vies respiratòria i cutània normalment estan associades a situacions concretes d'exposició laboral a Hg, bàsicament inorgànic.

Efectes adversos sobre la salut

La intoxicació més rellevant per metilmercuri es va produir per la ingesta de peix contaminat durant més de 20 anys a la badia de Minamata al Japó. Els efectes neurològics ocasionats van rebre el nom de malaltia de Minamata (Ekino i col·ls., 2007; (Ceccatelli i col·ls., 2011). En alguns països, la utilització de mercuri com a fungicida ha estat problemàtica. D'altra banda, el seu ús extens en amalgames dentals ha provocat sobreexposicions, principalment als treballadors que les manipulen. Els efectes del mercuri depenen fortament de les seves diferents formes químiques. Tot i que el sistema nerviós és molt susceptible a totes les formes (Huang i col·ls., 2011). En intoxicacions agudes pot produir tremolors, convulsions, incapacitat per caminar i fins i tot la mort.

Quan s'inhalen vapors de mercuri metàl·lic, aquests ràpidament passen al corrent sanguini i es distribueixen a través del cos, arribant al cervell. Respirar o empassar grans quantitats de metilmercuri també pot afectar al sistema nerviós central (Li i col·ls., 2008). En canvi, les sals inorgàniques, com el clorur de mercuri no entren tan fàcilment al cervell. Totes les formes de mercuri poden afectar els ronyons (Saito, 2010). El mercuri inorgànic també pot afectar l'estómac i els intestins, provocant nàusees, diarrees o fins i tot úlceres greus, si se'n empassen quantitats elevades.

Plom

Característiques generals

El Plom (Pb) és un metall gris blavós que es troba de forma natural en petites quantitats a l'escorça terrestre. Es troba àmpliament distribuït per l'ambient. La major part prové d'activitats com la mineria, de la crema de combustibles fòssils i de la manufactura industrial. Té molts usos diferents, com per exemple en la fabricació de bateries, làmines de protecció contra els rajos X, productes de metall com ara soldadures i canonades. L'ús del plom com additiu per a les gasolines es va prohibir l'any 1996 als Estats Units. El Pb no es degrada, però els compostos de plom es transformen per la llum natural, l'aire i l'aigua. Quan s'allibera a l'aire, pot arribar a mobilitzar-se a llargues distàncies abans de dipositar-se al sòl, on queda adherit a les partícules. Finalment, la mobilització del plom cap a les aigües subterrànies dependrà del tipus de compost, i de les característiques del propi sòl.

Fonts i vies d'exposició

La major part del Pb present al medi prové d'activitats com la mineria, de la crema de combustibles fòssils i de la manufactura industrial. La principal via d'exposició al plom és la digestiva, a través del consum d'aliments o d'aigua que continguin aquest metall (Ferré-Huguet i col·ls., 2008; Martí-Cid i col·ls., 2008). La taxa d'absorció digestiva és de l'ordre del 10%, i pot arribar fins al 50% en nadons, un grup especialment vulnerable perquè, tenen una barrera hematoencefàlica més permeable.

Efectes adversos sobre la salut

Els efectes del plom són els mateixos independentment de la via d'exposició. El Pb pot afectar gairebé tots els òrgans i sistemes del cos, tot i que el més sensible és el sistema nerviós. L'exposició a llarg termini en adults pot produir un deteriorament en el resultat d'algunes proves que mesuren funcions del sistema nerviós. A més, també pot provocar debilitat als turmells, als canells i als dits, i un petit augment de la pressió sanguínia, especialment en persones de mitjana o avançada edat. A més de provocar anèmia, si l'exposició es dona a nivells elevats pot provocar lesions al cervell, als ronyons i fins i tot causar la mort. En dones embarassades, pot provocar la pèrdua del fetus, mentre que en homes es pot alterar la producció d'espermatozoides. Tot i que hi ha prou evidències per considerar el plom un component carcinogen en animals, manca informació sobre el seu potencial carcinogènic en humans (ATSDR, 2007a).

1.4.2. Dioxines i furans (PCDD/Fs)

Característiques generals

El nom dibenzo-*p*-dioxines policlorades (PCDDs) agrupa a un conjunt de 75 congèneres, entre els quals hi figura el compost més tòxic i representatiu la 2,3,7,8-tetraclordibenzo-*p*-dioxina o TCDD (Figura 1.6). D'altra banda, els dibenzofurans policlorats (PCDFs) agrupen un total de 135 congèneres, amb diferent nombre i/o posició d'àtoms de clor als anells aromàtics (DOCE, 2006). Les dioxines i furans (PCDD/Fs) són dos dels dotze compostos orgànics persistents (COPs) ("dirty dozen") inclosos originalment a la Convenció d'Estocolm. Són xenobiòtics d'important interès ambiental degut al seu gran potencial tòxic, la seva gran resistència a la degradació i la seva facilitat per bioacumular-se (Fielder, 1998). Són un grup de compostos altament

lipofílics i molt persistents al medi (Gramatica i Papa, 2007). El fet de ser molt persistents i semivolàtils, comporta que puguin ser transportades a grans distàncies experimentant el que en anglès es coneix com a “Long Range Atmospheric Transport” (LRAT).

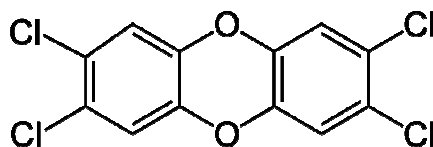


Figura 1.6. Estructura química de la TCDD.

Al medi, les dioxines i furans es troben com a mesclades de diferents congèneres i la seva toxicitat individual pot variar de l'ordre de 1000 vegades d'unes a les altres. Per aquesta raó, a l'hora d'avaluar els riscos deguts a l'exposició a aquestes substàncies, es van definir, als anys 80, els conceptes d'equivalent tòxic (TEQ) i factor d'equivalència tòxica (TEF) (Kutz i col·ls., 1990). Aquest criteri proporciona un sistema relativament senzill d'avaluar la toxicitat global de les dioxines. Els congèneres de major toxicitat són els 17 que presenten els àtoms de clor en les posicions 2\3\7 i 8 de la molècula, dels quals 7 pertanyen a les dioxines (PCDDs) i 10 als furans (PCDFs). Als 17 congèneres més tòxics se'ls assigna un factor d'equivalència tòxica (TEF) relatiu a la TCDD, que té un TEF igual a la unitat (TEF=1). Els 193 congèneres restants presenten una toxicitat molt més baixa, i es considera que la seva contribució a la toxicitat global de la barreja és pràcticament nul·la. Per això, els seus respectius TEFs tenen assignat un valor igual a 0 (TEF=0) (Hutzinger, 1989).

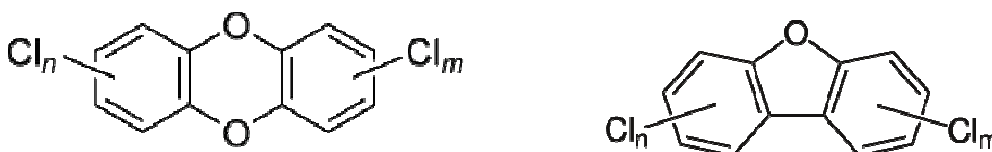


Figura 1.7. Estructura general de les dioxines i furans.

Així, per calcular la toxicitat de la barreja, els resultats de concentració de cada congènere es multipliquen pel valor corresponent de TEF de cada congènere. Quan aquests resultats es sumen, s'obté un total d'equivalència tòxica o TEQ de la barreja.

$$\text{TEQ} = \Sigma(\text{TEF} \times \text{concentració})$$

Els dos sistemes més comuns per determinar els TEQs són els de l'Organització Mundial de la Salut (OMS-TEQ) i els de l'Organització del Tractat de l'Atlàntic Nord (OTAN), coneguts com els TEQ Internacionals (I-TEQ). En general tenen els mateixos valors, amb l'excepció de l'1,2,3,7,8-PeCDD, al què l'OMS assigna en factor d'1, mentre que l'I-TEF és 0.5, i l'OCDD/F, als què l'OMS assigna un factor de 0.0003, mentre que el factor tòxic internacional és 0.001. Finalment, 2,3,7,8-TCDF i 1,2,3,7,8-PeCDF, també presenten diferents TEFs en ambdues escales. Els factors tòxics internacionals són més comuns a Nord Amèrica, mentre que a Àsia i Europa es tendeix més a utilitzar els OMS-TEQs. A la Taula 1.5 es mostren els diferents valors dels factors tòxics.

Taula 1.5. Valors dels OMS-TEF (Van den Berg i col·ls., 2006) i dels I-TEF (OTAN, 1998).

Congènere	OMS-TEF	I-TEF
2,3,7,8- TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
OCDD	0.0003	0.001
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
OCDF	0.0003	0.001

Fonts i vies d'exposició

Les dioxines mai han estat produïdes o fabricades de forma voluntària, sinó que es formen com a subproductes en certes síntesis químiques en les que hi intervé el clor, com la fabricació del PVC, la fabricació de paper o la fabricació d'herbicides. D'altra banda, els processos de combustió industrials, com la incineració de residus urbans i hospitalaris, la producció de metalls a alta temperatura o la indústria cimentera, també són fonts d'emissió potencials. L'exposició humana a les dioxines pot ser per múltiples rutes. Diferents estudis mostren que més del 95% d'exposició es produeix a través de la ingesta d'aliments (Nadal i col·ls., 2008). Altres vies d'exposició menys importants són l'aire, l'aigua o el contacte dèrmic a través d'alguns pesticides o herbicides. A més, l'ús de cartrons de llet, filtres de cafeteres i tampons poden resultar una altra via d'exposició, tot i que a nivells més baixos.

Efectes adversos sobre la salut

Les dioxines produeixen un ampli ventall d'efectes tòxics i bioquímics en animals. Sembla ser que els diferents congèneres acaben provocant les mateixes alteracions tot i que amb un grau de potència diferent. Per a la majoria, el mecanisme d'acció no és ben conegut però sembla que el denominador comú que media l'efecte biològic de les PCDD/Fs sobre les cèl·lules és la unió dels compostos al receptor de l'aril hidrocarboni (AhR) (Safe i col·ls., 1998). És necessària la unió amb aquest receptor perquè es desencadenin els següents efectes tòxics: inducció enzimàtica, efectes sobre la reproducció i sobre el sistema endocrí, immunotoxicitat, toxicitat embriofetal, carcinogènesi, cloracné, etc. Observant els mecanismes d'acció coneguts, es troben moltes similituds amb els mecanismes propis d'accions hormonals, per la qual cosa, les dioxines es poden considerar "disruptors endocrins" (van Leeuwen i col·ls., 2000; Amaral, 2002; Lin i col·ls., 2007).

En animals, la TCDD és capaç de causar efectes teratogènics, així com alteracions capil·lars, renals i cutànies, i avortaments espontanis. També s'ha demostrat que la TCDD administrada a nivells elevats i a llarg termini en rates i ratolins actua com a agent carcinogènic.

Pel que fa als efectes no carcinogènics, el més destacat provocat per la intoxicació aguda a dioxines és el cloracné. A dia d'avui, la toxicitat de la TCDD en humans només es coneix parcialment a curt termini; els símptomes aguts i subaguts i signes més característics són:

- ❖ Cutanis: cloracné, hiperpigmentació i hiperqueratosi
- ❖ Neurològics i físics: problemes visuals, cefalea, fatiga, pèrdua de memòria, tacte i olfacte, trastorns del son, disfunció sexual, irritabilitat i depressió.
- ❖ Sistèmics: pèrdua de pes i anorèxia, problemes digestius, dolors musculars, lleugera fibrosi hepàtica, cistitis hemorràgica i immunodepressió.
- ❖ Altres: conjuntivitis i irritació ocular.

Al 1997 la IARC va catalogar a la TCDD, el congènere més tòxic de les dioxines, com a conegut cancerigen per als humans (Grup 1) (McGregor i col·ls., 1998).

Normativa

A dia d'avui no s'ha establert cap normativa a nivell català que estableixi un valor límit de concentració de dioxines al medi. L'única legislació existent és el Reial Decret 653/2003, sobre la incineració de residus, que estableix un nivell màxim d'emissió de 0,1 ng/Nm³.

1.4.3. Compostos orgànics volàtils (COVs)

Els COVs són compostos orgànics caracteritzats per tenir una pressió de vapor a 20°C de menys de 101,3 kPa i més de 0,13 kPa. Les principals fonts antropogèniques de COVs a l'ambient són d'origen industrial, com ara els processos de combustió de fòssils, el transport, la generació d'electricitat i calefacció domèstica, l'ús de dissolvents, la distribució de combustibles, els abocadors i les plantes de tractament de residus (Delgado-Saborit i col·ls., 2011). Es pot dir que els COVs són un dels principals contaminants de l'aire a causa de les seves propietats perilloses i per les males olors que produeixen (Durmusoglu i col·ls., 2010). Fàcilment poden entrar al cos per via inhalatòria, i fins i tot a baixes concentracions poden suposar un considerable risc enfront exposicions perllongades (Kliucininkas i col·ls., 2011).

En els últims anys, la determinació de COVs a l'aire ha estat un àmbit de creixent interès, per l'impacte que té sobre l'ambient i la salut de les persones. Alguns dels seus efectes, com ara la seva contribució a l'estratosfera, l'esgotament de l'ozó i l'efecte hivernacle, són ben coneguts (Arh i col·ls., 2011). També són precursors de l'ozó troposfèric i altres oxidants fotoquímics, en presència d'òxids de nitrogen i llum solar, per la qual cosa s'associen amb l'origen de la boira fotoquímica (Tsai i col·ls., 2008). La boira fotoquímica té el seu origen amb la reacció fotoquímica de NO_x (NO + NO₂) i els COVs en presència de la llum solar. Químicament es caracteritza per un alt nivell de compostos antioxidants, principalment O₃. A les zones urbanes, on les emissions de NO_x i hidrocarburs són elevades, té un efecte considerable en la capacitat oxidant de la troposfera, que afecta a la salut humana, provocant diversos símptomes com ara cefalea, irritació als ulls, mal de pit, tos i fins i tot, en casos extrems inflamació pulmonar. L'O₃ també és tòxic per a les plantes i també s'associa amb la corrosió en estructures urbanes. També poden ser transportats a llargues distàncies pel vent i trobar-se concentracions elevades a llocs llunyans de les fonts emissores (Ras i col·ls., 2009).

Els COVs poden suposar un important efecte sobre la salut humana per a poblacions exposades. Així, el benzè ha estat reconegut com a agent cancerigen per l'OMS. D'altra banda, la Unió Europea ha desenvolupat un marc de legislació pròpia mitjançant la Directiva 2000/69/EC (DOCE, 2000b) per tal de restringir els nivells ambientals de benzè.

El grup format pel benzè, toluè, etilbenzè, *m,p*-xilè i l'*o*-xilè coneguts com a BTEX, és el majoritari a l'ambient. Altres COVs d'interès són l'estirè i el formaldehid, caracteritzats pel seu potencial cancerigen.

A la Taula 1.6 es presenten els diferents COVs analitzats i les classificacions segons la IARC i la US EPA quant a la seva carcinogenicitat.

Taula 1.6. Classificació de COVs segons la seva carcinogenicitat. Paràmetres d'avaluació cancerígena i no-cancerígena.

COVs	IARC*	US EPA*	RfD _o (mg/kg-dia)	SF _o (mg/kg-dia) ⁻¹	IUR (µg/m ³) ⁻¹	RfC _i (mg/m ³)
benzè	Grup 1	Grup A	4.0E-03	5.5E-02	7.8E-06	3.0E-02
toluè	Grup 3	Grup D	-	-	-	5.0E+00
etilbenzè	Grup 2B	Grup D	1.0E-01	1.1E-02	2.5E-06	1.0E+00
m,p-xilè	Grup 3	Grup D	-	-	-	7.0E-01
o-xilè	Grup 3	Grup D	-	-	-	7.0E-01
estirè	Grup 2B	-	-	-	-	1.0E+00
naftalè	Grup 2B	Grup C	2.0E-02		3.4E-05	3.0E-03
clorur de metilè	Grup 2B	Grup B2	6.0E-02	7.5E-03	4.7E-07	1.1E+00
1,2-dicloroetà	-	Grup B	2.0E-02	9.1E-02	2.6E-05	2.4E+00
cloroform	Grup 2B	Grup B2	1.0E-02	3.1E-02	2.3E-05	9.8E-02
tricloroetilè	Grup 2A	GrupB2/C	-	5.9E-03	2.0E-06	-
tetracloroetilè	Grup 2A	GrupB2/C	1.0E-02	5.4E-01	5.9E-06	2.7E-01
1,3-butadiè	Grup 1	Grup B2	-	3.4E+00	3.0E-05	2.0E-03
1,3,5-trimetilbenzè	-	-	-	-	-	6.0E-03
1,2,4-trimetilbenzè	-	-	-	-	-	7.0E-03
isopropiltoluè	-	-	-	-	-	-
propiltoluè	-	-	-	-	-	-
isopropilbenzè	-	-	-	-	-	-
formaldehid	Grup 1	Grup B	2.0E-01		1.3E-05	9.8E-03

RfD_o: Dosi de referència oral; SF_o: Factor de potència cancerígena oral; IUR: Risc unitari per inhalació; RfC_i: Concentració de referència per inhalació; *:Veure a les Taules 1.2 i 1.3 els grups establerts per la IARC i per l'US EPA i les seves respectives descripcions.

D'entre els 19 COVs determinats en aquest estudi, ens centrarem a explicar els considerats més importants per la seva toxicitat o presència al medi.

Benzè, toluè, etilbenzè i xilens (BTEX)

Benzè

Característiques generals

El benzè (Figura 1.8) és un hidrocarbur aromàtic poliinsaturat amb forma d'anell, que s'anomena anell benzènic o aromàtic (a causa de l'olor característica que posseeix). És un líquid incolor d'olor dolça. S'evapora a l'aire ràpidament i és només lleugerament soluble en aigua. És fortament inflamable. El benzè es troba a l'aire, l'aigua i al sòl.

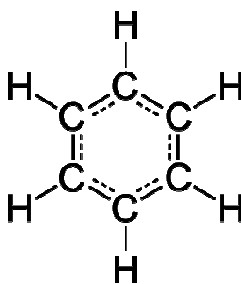


Figura 1.8. Estructura química del benzè.

Fonts i vies d'exposició

Entre les diverses fonts naturals de benzè, s'inclouen les emissions volcàniques, els incendis forestals, trobant-se també en el petroli i la gasolina, així com en el fum del tabac. Diverses indústries utilitzen el benzè per a la fabricació d'altres productes químics, com per exemple l'estirè, o el ciclohexà. També s'utilitza en la manufactura de certs tipus de cautxú, lubricants, detergents, tints, plaguicides i medicaments. Les principals fonts de benzè són, de fet, els processos industrials. Els nivells a l'aire poden augmentar per emissions generades per la combustió del petroli i del carbó, operacions que involucrin residus o emmagatzematge de benzè, el tub d'escapament dels vehicles i l'evaporació de gasolina de les estacions de servei. Les fugues de benzè des dels tancs subterranis alliberen benzè a l'aigua i al sòl. També pot passar a l'aire des de la superfície de l'aigua i del sòl, on reacciona amb altres substàncies i es degrada en pocs dies. Pot ser arrossegat al sòl per la pluja o la neu, tot i que no s'acumula en plantes ni en animals (ATSDR, 2007b).

L'exposició de la població general al benzè es dona principalment mitjançant la inhalació. A diferència dels COPs i metalls, l'exposició a través dels aliments, begudes o aigua és menor. El benzè pot entra al cos a través dels pulmons, el tub digestiu i la pell. El coeficient d'absorció via respiratòria és d'un 50%.

Efectes adversos sobre la salut

L'exposició breu (5-10 minuts) a nivells molt elevats de benzè en aire (10,000 a 20,000 ppm) pot provocar la mort. Nivells inferiors (700 a 3,000 ppm) poden originar letàrgia, mareig, cefalea, tremolors, acceleració del batec del cor, pèrdua del coneixement i confusió. Per via dèrmica pot patir enrogiment i ulceració. En contacte amb els ulls pot

causar irritació i dany a la còrnia. El benzè també provoca alteracions a la sang. La gent que respira benzè a llarg termini pot patir danys als teixits que produeixen les cèl·lules de la sang. Aquests efectes poden interrompre la producció d'elements de la sang i produir-ne una reducció important. L'exposició excessiva al benzè pot ser perjudicial per al sistema immunitari, augmentant la probabilitat de patir infeccions i possiblement una disminució de les defenses del cos contra el càncer. L'exposició a llarg termini pot també provocar càncer dels òrgans que produeixen els elements de la sang. (Whitworth i col·ls., 2011). S'ha associat l'exposició a benzè amb un tipus especial de leucèmia anomenada mieloide aguda (Angelini i col·ls., 2011). L'exposició al benzè pot ser perjudicial per als òrgans sexuals. Es desconeix els efectes que podria provocar el benzè al fetus o sobre la fertilitat en homes. Estudis amb animals embarassats han demostrat que la inhalació de benzè afecta negativament el fetus, amb efectes variats com baix pes, retràs en la formació dels ossos i dany a la medul·la òssia (Badham i Winn, 2010). Estudis en animals han determinat que l'exposició a través d'aliments o aigua contaminada pot alterar elements de la sang i el sistema immunitari, a més de provocar càncer (ATSDR, 2007b).

Normativa

LA US EPA estableix que un límit de 0.4 ppb ($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en l'aire podria causar 1 cas addicional de càncer per cada 100,000 persones exposades. Segons l'Agència per a la Seguretat i Salut Ocupacional (OSHA) dels EE.UU. el nivell màxim de benzè a l'aire del lloc de treball no pot excedir d'1 ppm ($1.0\text{E}+06 \mu\text{g}/\text{m}^3$) durant una jornada de 8 hores diàries (40 hores setmanals). Així mateix, l'Institut Nacional per a la Seguretat i Salut Ocupacional (EUA) (NIOSH) recomana als treballadors utilitzar equips de respiració especial si existeix la possibilitat d'exposició a nivells de benzè que superin el límit de 0.1 ppm ($100,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) recomanat durant una jornada de 8 hores. Finalment, l'Institut Nacional de Seguretat i Higiene del Treball (Espanya) (INSHT, 2011) ha establert un valor límit ambiental d'exposició diària de $3.25 \text{mg}/\text{m}^3$.

Toluè

Característiques generals

El toluè (Figura 1.9) és un líquid incolor amb una olor característica. Es troba de forma natural al petroli cru i a l'arbre Tolú (*Myroxylon balsamum*). També es produeix durant la manufactura de la gasolina i d'altres combustibles a partir del petroli cru. S'utilitza per a la fabricació de pintures, dissolvents de pintures, laques, en determinats processos d'impremta, adhesius, gomes i adobament de cuir (ATSDR, 1994).

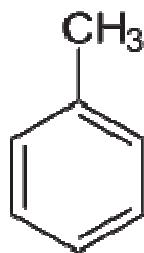


Figura 1.9. Estructura química del toluè.

Fonts i vies d'exposició

El toluè entra al medi quan s'utilitzen materials que el contenen. També pot arribar a l'aigua superficial i a la subterrània per vessaments de dissolvents i productes de petroli, com també d'escapaments en tancs subterranis. Una altra possible font de toluè al medi és mitjançant la deposició de productes amb un cert contingut de toluè en abocadors, des d'on pot arribar al sòl o l'aigua. Normalment, no roman molt de temps a l'ambient, ni tampoc es concentra ni s'acumula en quantitats significatives en animals. La principal via d'exposició al toluè també és la inhalatòria.

Efectes adversos sobre la salut

El toluè pot afectar al sistema nerviós, com ha estat demostrat en estudis experimentals emprant rates de laboratori (Batis i col·ls., 2010). Nivells baixos o moderats poden provocar confusió, cansament, pèrdua de memòria, pèrdua de la gana, debilitat, pèrdua de l'audició i de la vista i nàusees. Normalment aquests efectes desapareixen quan s'acaba l'exposició. La inhalació d'alts nivells de toluè durant un període curt de temps pot provocar mareig o somnolència, a més de causar la pèrdua del coneixement i fins i tot la mort.

Normativa

L'OSHA ha establert un límit de 200 ppm ($2.0E+08 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de toluè a l'aire de l'àrea de treball. La Conferència Governamental Americana d'Higienistes Industrials (ACGIH) va recomanar un valor límit mitjà de 50 ppm ($5.0E+07 \mu\text{g}/\text{m}^3$) per una exposició de 8 hores diàries al lloc de treball (ATSDR, 2000). A l'Estat Espanyol, l'INSHT ha establert un límit d'exposició ambiental diari de $192 \text{ mg}/\text{m}^3$ de toluè.

Etilbenzè

Característiques generals

L'etilbenzè (Figura 1.10) és un hidrocarbur aromàtic important en la indústria petroquímica com a producte intermedi en la producció d'estirè, que al seu torn s'utilitza per a la fabricació de poliestirè, un material plàstic comú. Sovint present en petites quantitats en el petroli cru, l'etilbenzè es produeix en grans quantitats mitjançant la combinació de benzè i etilè en una reacció química. També s'ha utilitzat com a solvent per al bromur d'alumini en l'electrodeposició d'alumini anhidre. L'etilbenzè també és un ingredient en algunes pintures i solvents.

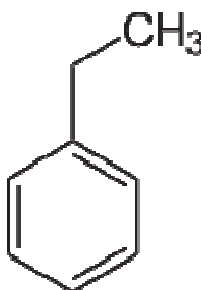


Figura 1.10. Estructura química de l'etilbenzè.

Fonts i vies d'exposició

L'etilbenzè es mobilitza fàcilment des de l'aigua i el sòl cap a l'aire. Es degrada en altres substàncies aproximadament en tres dies. També pot mobilitzar-se de l'aigua subterrània cap al sòl, i un cop en aquest compartiment és degradat per bacteris. La principal via d'exposició a l'etilbenzè és a través de l'aire. Normalment no es troba a l'aigua potable, a excepció de llocs pròxims a abocadors o plantes de tractament de

residus, que potencialment poden contaminar el subsòl. Una altra via d'exposició és l'ús directe de productes que contenen etilbenzè com gasolines, substàncies per enganxar catifes, vernissos i pintures. Finalment, la crema de petroli, gasolina i carbó (ATSDR, 2010).

Efectes adversos sobre la salut

L'exposició breu a nivells elevats d'etilbenzè a l'aire pot causar irritació a la gola i als ulls, mentre que una exposició a nivells majors pot provocar mareigs. En animals s'ha observat que l'exposició a concentracions relativament baixes durant un període de varis dies o setmanes, pot produir danys irreversibles a l'oïda interna sent especilment perjudicial per via oral i respiratòria (Huff i col·ls., 2010). Així mateix, una exposició a nivells relativament baixos durant un període de mesos o anys pot provocar danys als ronyons (ATSDR, 2010).

Normativa

L'OSHA ha establert un límit promig d'exposició a l'etilbenzè a l'aire del treball de 100 ppm ($1.0E+08 \mu\text{g}/\text{m}^3$) durant una jornada diària de 8 hores, 40 hores setmanals. A Espanya l'INSHT ha establert un valor límit ambiental d'exposició diària de $441 \text{ mg}/\text{m}^3$ (ATSDR, 2010).

Xilens

Característiques generals

Hi ha tres formes de xilè en les que la posició dels grups metils a l'anell de benzè varia, el *meta*-xilè, l'*orto*-xilè i el *para*-xilè (*m*-, *o*-, i *p*-xilè). Aquestes tres formes (Figura 1.11) es coneixen com a isòmers (Clark i Luthy, 1955). El xilè és un líquid incolor d'olor dolça i fàcilment inflamable.

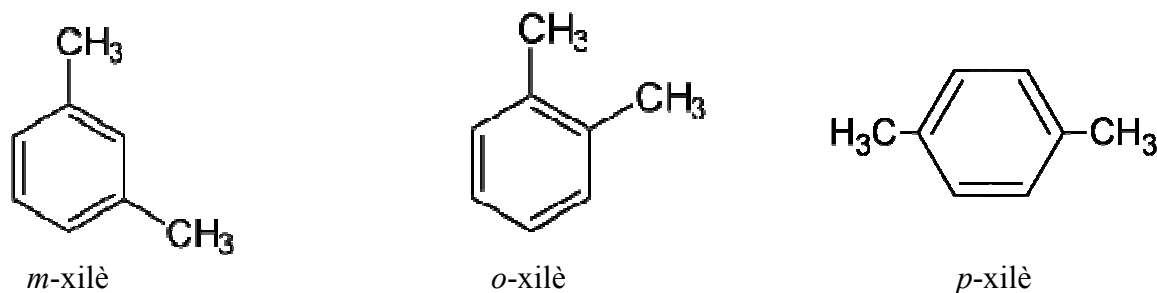


Figura 1.11. Estructura química dels tres isòmers de xilè.

Fonts i vies d'exposició

El xilè es troba de forma natural al petroli i al quitrà. Les indústries químiques produeixen xilè a partir del petroli. També s'empra com a diluent a l'impremta, i a les indústries de cuir i cautxú, així com agent de neteja, i dissolvent de pintures i vernissos, i en petites quantitats es pot trobar al combustible d'avions i a la benzina.

El xilè s'evapora ràpidament des del sòl o les aigües a l'aire on es degrada en pocs dies per efecte de la llum solar. Quan es troba al sòl o a l'aigua, és fàcilment degradat per microorganismes. Les plantes, marisc, peixos i en altres animals que visquin a l'aigua poden acumular-ne petites quantitats. La principal via d'exposició és la inhalatòria. El xilè també es pot absorbir a través de la pell, o ingerint aliments o aigua contaminada, tot i que, aquestes rutes són minoritàries.

Efectes adversos sobre la salut

Una exposició a nivells elevats de xilè a curt o llarg termini pot provocar falta de coordinació muscular, mareigs, mals de cap, confusió i alteracions de l'equilibri. Una exposició breu també pot causar irritació als ulls, a la pell, al nas i a la gola, dificultats per respirar, problemes pulmonars, alteracions de la memòria, mals d'estómac i la mort (Saito i col·ls., 2011).

Tant la IARC com l'US EPA han determinat que la informació disponible és insuficient per a declarar si el xilè es carcinogènic (ATSDR, 2007c).

Normativa

L'ACGIH (1997) recomana un valor límit laboral de xilè en l'aire de 434 mg/m^3 . Per la seva banda, l'INSHT ha establert un límit d'exposició diària per als xilens de 221 mg/m^3 (INSHT, 2011).

Estirè

Característiques generals

L'estirè (Figura 1.12) és un líquid incolor que s'evapora fàcilment. En forma pura, té una olor dolça. Les plantes, els bacteris i els fongs produeixen una quantitat petita d'estirè de forma natural. També es troba present en productes de combustió, com el fum del tabac i els gasos del tub d'escapament dels cotxes. L'estirè s'utilitza en la manufactura de plàstics i cautxú.

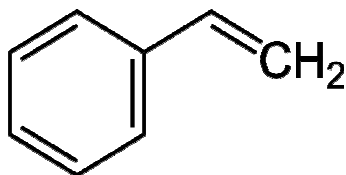


Figura 1.12. Estructura química de l'estirè.

Fonts i vies d'exposició

Es pot trobar estirè a l'aire, al sòl i a l'aigua, després d'alliberar-se durant la seva manufactura, la disposició de productes que en contenen o el seu ús. L'estirè es degrada ràpidament a l'aire, normalment en 1 o 2 dies, mentre que és biodegradat per microorganismes quan és present en el sòl o l'aigua. Com la resta de COVs, la principal via d'exposició a estirè és la inhalatòria. Rarament es detecta estirè en mostres d'aigua subterrània, potable o al sòl. Beure aigua potable que contingui estirè també pot ser una via d'exposició, tot i que minoritària. Alguns aliments també poden contenir concentracions baixes d'estirè, com a conseqüència de la transferència des dels materials per empaquetar els aliments, si han estat fabricats amb estirè. Finalment, el contacte dèrmic també pot ser una via d'exposició alternativa.

Efectes adversos sobre la salut

Els efectes més habituals en treballadors exposats a estirè estan relacionats amb el sistema nerviós. Aquests inclouen cansament, alteracions de la visió del color, sensació d'embriaguesa, problemes de concentració i equilibri, així com reaccions retardades. Els nivells d'estirè que provoquen aquests efectes són més de 1,000 vegades majors que les que es troben normalment a l'ambient. Diversos estudis realitzats en animals exposats a la inhalació de concentracions molt elevades han observat danys a l'ADN (Wongvijitsuk, 2010), pèrdua de l'audició, alteracions en el revestiment del nas i dany al fetge. Mitjançant l'exposició per ingesta d'estirè a nivells elevats, s'han detectat alteracions en l'aprenentatges i dany als espermatozoides (ATSDR, 2007d).

Normativa

L'OSHA ha establert un límit legal de 100 ppm ($1.0E+08 \mu\text{g}/\text{m}^3$) d'estirè a l'aire com a mitjana durant una jornada diària de 8 hores. Mentre que l'INSHT ha establert un límit ambiental d'exposició diària per a l'estirè de $86 \text{mg}/\text{m}^3$ (INSHT, 2011).

1,2-dicloroetà

Característiques generals

El 1,2-dicloroetà (Figura 1.13), anomenat també diclorur d'etilè, és una substància química manufacturada que no es forma de manera natural a l'ambient. És un líquid transparent i té una olor agradable.

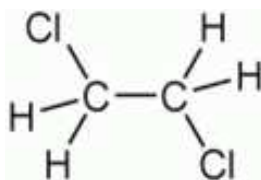


Figura 1.13. Estructura química del 1,2-dicloroetà.

Fonts i vies d'exposició

La utilització comuna del 1,2-dicloroetà és en la producció de clorur de vinil, substància que s'empra per a la manufactura d'una varietat de productes de vinil i plàstics, incloent canonades de clorur de polivinil (PVC), automòbils, tapisseries de mobles. També s'utilitza com a solvent en diversos processos industrials.

La major part del 1,2-dicloroetà s'allibera al medi per via atmosfèrica, on es fotodegrada al reaccionar amb altres compostos. Pot romandre a l'aire uns 5 mesos abans de degradar-se. També es pot alliberar en rius o llacs, on es degrada molt lentament a l'aigua i s'evapora a l'aire. La població general pot estar exposada al respirar aire o prendre aigua contaminada. La gent que treballa prop de indústries on l'utilitzen, o prop de residus perillosos, pot estar també exposada a nivells més elevats de l'habitual.

Efectes adversos sobre la salut

En persones que han ingerit o respirat grans quantitats del compost s'han descrit malalties del fetge i ronyó, desordres del sistema nerviós i efectes als pulmons. Animals de laboratori sotmesos a respirar o inhalar grans quantitats de diclorur d'etilè també han patit efectes al fetge, ronyó i pulmó, així com desordres del sistema nerviós (Hotchkiss, 2009). Els estudis en animals suggereixen que pot danyar el sistema immunitari. A més, s'ha associat problemes renals amb la ingesta crònica a dosis baixes de 1,2-dicloroetà. Els estudis indiquen que no afecta a la reproducció. Estudis en animals exposats per inhalació, ingestió i contacte dèrmic al 1,2-dicloroetà han confirmat que es produeixen augments de càncers d'estómac, de fetge, de pulmó, a la glàndula mamària, i a l'endometri (ATSDR, 2001).

Normativa

L'OSHA ha establert un límit de 50 ppm ($5.0E+07 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de 1,2-dicloroetà a l'aire del treball durant jornades de 8 hores diàries. L'INSHT, ha establert un valor límit màxim d'exposició diària de $20 \text{mg}/\text{m}^3$ al lloc de treball.

Cloroform

Característiques generals

El cloroform (Figura 1.14) és un líquid incolor d'aroma agradable, no irritant i amb un sabor lleugerament dolç. Crema espontàniament quan arriba a temperatures molt elevades. Anteriorment s'utilitzava com anestèsic o en cirurgia. Avui s'utilitza per a la manufactura d'altres productes químics. Petites quantitats es formen quan s'afegeix clor a l'aigua. També rep el nom de triclorometà o triclorur de metil.

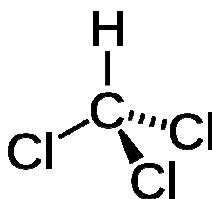


Figura 1.14. Estructura química del cloroform.

Fonts i vies d'exposició

El cloroform s'evapora fàcilment a l'aire, on eventualment es degrada lentament. Els productes de degradació són tòxics. No s'adhereix molt bé al sòl, amb la qual cosa pot filtrar-se i arribar a les aigües subterrànies. D'altra banda, es dissol amb facilitat a l'aigua i pot romandre llargs períodes de temps a les aigües subterrànies. Sembla que no s'acumula en grans quantitats en plantes o animals. Les vies d'exposició poden ser per ingesta d'aigua o aliments contaminats, via inhalatòria i per contacte dèrmic (INSHT, 2007).

Efectes adversos sobre la salut

Respirar prop de 900 ppm de cloroform per un període curt de temps pot provocar mareigs, cefalea i cansament. Respirar, ingerir aliments o aigua amb una quantitat elevada de cloroform durant un llarg període pot danyar els ronyons i el fetge, mentre que el contacte dèrmic pot provocar ulceració. Estudis en animals han demostrat avortaments en rates i ratolins que van ser exposats a respirar aire amb cloroform amb unes concentracions de 30 a 300 ppm durant l'embaràs. Les cries de les rates i ratolins que van respirar aire contaminat van presentar defectes congènits. Es van detectar espermatozoides anormals en ratolins que van respirar aire amb 400 ppm de cloroform

per pocs dies. També s'han demostrat danys pulmonars en ratolins (Selgrade i col·ls., 2010). Altres estudis han demostrat que el cloroform tant per via inhalatòria com per via oral indueix a la formació de tumors renals en rates i ratolins (Take i col·ls., 2010).

El Departament de Salut i Serveis Humans dels E.E. U.U. (DHHS) ha determinat que és raonable predir que el cloroform és carcinogen. Rates i ratolins que van menjar aliments i beure aigua contaminats durant un llarg termini van patir càncer de ronyons i de fetge.

Normativa

L'OSHA ha estipulat una concentració màxima permesa de 50 ppm ($5.0E+07 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a l'aire de treball durant una jornada de 8 hores diàries (ATSDR 1997a), i l'INSHT, ha establert un valor límit ambiental d'exposició diària de $10 \text{ mg}/\text{m}^3$. No existeixen nivells en aire ambiental.

Tricloroetilè

Característiques generals

A temperatura ambient el tricloroetilè (Figura 1.15) és un líquid incolor, no inflamable, amb sabor dolç i ardent i amb olor dolça. S'utilitza principalment com a solvent per netejar greix dels metalls, també com a solvent i per produir altres substàncies. Alguns dels productes utilitzats a les cases contenen tricloroetilè, com ara els llevataques o adhesius. Es pot començar a percebre l'olor a l'aire quan es troba a unes concentracions de 100 ppm (ATSDR, 1997b).

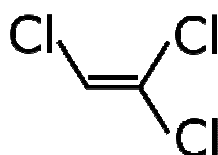


Figura 1.15. Estructura química del tricloroetilè.

Fonts i vies d'exposició

La principal font de tricloroetilè a l'ambient prové de l'evaporació que es dona a les fàbriques que l'utilitzen per remoure greix dels metalls. Una altra via pot ser pels rebutjos químics. Pot evaporar-se fàcilment, però també pot romandre al sòl i a l'aigua subterrània. Amb una setmana es descompon la meitat de la substància. A més, es pot

trobar en alguns aliments, presumptament provenint de la contaminació de l'aigua utilitzada per processar els aliments o de l'equip per produir-los, si s'ha emprat la substància per netejar-lo. El tricloroetilè no s'acumula als peixos, però s'hi ha detectat a nivells baixos. Pot arribar a l'aire o a l'aigua per moltes vies, com ara les instal·lacions de tractament de residus o per evaporació de pintures. Les vies d'exposició principals són la inhalació, en primer lloc, i la ingesta i absorció dèrmica després.

Efectes adversos sobre la salut

Les persones exposades a nivells elevats de tricloroetilè poden sentir-se marejades, amb somnolència o poden patir pèrdua del coneixement, si els nivells són molt elevats. La inhalació de grans quantitats pot desencadenar la mort. Es poden originar erupcions cutànies per exposició dèrmica. Si s'inhalen nivells moderats, es poden patir mareigs i mals de cap, i alguns casos danys als nervis de la cara. Efectes descrits a nivells alts de concentració inclouen dany als ronyons i al fetge, canvis en el ritme cardíac i danys al sistema reproductor masculí (Lamb i col·ls., 2006). En animals exposats a nivells moderats van presentar un engrandiment del fetge i l'exposició a nivells alts va produir dany hepàtic i renal (Jollow i col·ls., 2009). Hi ha estudis que semblen indicar que poden registrar-se més defectes congènits en nadons, les mares dels quals, han begut aigua contaminada amb tricloroetilè. En proves realitzades en rates i ratolins exposats a nivells alts del contaminant es van detectar tumors al fetge i pulmons.

Normativa

Els nivells de tricloroetilè al lloc de treball establerts per l'OSHA són de 100 ppm ($1E+08 \mu\text{g}/\text{m}^3$) per una jornada de 8 hores diàries, i la mitjana d'exposició durant 15 minuts a l'aire no pot excedir durant la jornada laboral de 300 ppm ($3.0E+08 \mu\text{g}/\text{m}^3$). L'INSHT ha establert un valor límit d'exposició diària de $273 \text{mg}/\text{m}^3$ (INSHT, 2011).

Tetracloroetilè

Característiques generals

El tetracloroetilè (Figura 1.16) és una substància d'ampli ús en el rentat de teles en sec i com a desgreixatge de metalls, i en la manufactura d'alguns articles de consum o d'altres productes químics. També se'l coneix amb el nom de percloroetilè, PCE i

tetracloroetilè. És un líquid no inflamable a temperatura ambient. S'evapora amb facilitat a l'aire i té un aroma dolç i penetrant. Les persones el poden olorar quan es troba a una concentració d'1 ppm, o fins i tot menors.

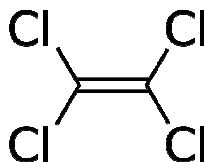


Figura 1.16. Estructura química del tetracloroetilè.

Fonts i vies d'exposició

La major part del tetracloroetilè que arriba a l'aigua o al sòl s'evapora a l'aire. Els microorganismes poden degradar una part de la substància al sòl o a l'aigua subterrània. Un cop a l'aire es degrada en altres substàncies per la llum solar. Sembla que no s'acumula en peixos o altres animals aquàtics (ATSDR, 1997c).

Efectes adversos sobre la salut

Alts nivells de tetracloroetilè poden provocar cefalea, mareigs, confusió, somnolència, dificultat per parlar i caminar, nàusees, pèrdua del coneixement i la mort. Una exposició repetida a una àrea extensa de la pell pot causar irritació. Diversos estudis suggereixen que dones que treballen en indústries de rentat en sec tenen més problemes menstruals i més avortaments espontanis (Figà-Talamanca, 2006). Altres estudis en animals exposats a concentracions elevades del contaminant van demostrar que pot provocar afectació als ronyons i al fetge. Si l'exposició és a nivells molt elevats pot ser tòxic per al fetus de rates i ratolins. També es van observar alteracions en el comportament de cries de rates que van respirar alts nivells durant l'embaràs.

El DHHS ha determinat raonable predir que el tetracloroetilè és carcinogènic. S'ha provat que provoca tumors en el fetge de ratolins i en rates mascles tumors als ronyons (ATSDR, 1997a).

Normativa

L'OSHA limita la quantitat del compost a l'aire de treball a 100 ppm ($1.0E+08 \mu\text{g}/\text{m}^3$) durant una jornada de 8 hores diàries, i l'INSHT ha establert un valor límit ambiental d'exposició diària de $172 \text{ mg}/\text{m}^3$.

1,3-butadiè

Característiques generals

El 1,3-butadiè (Figura 1.17) és una substància química manufacturada per al processament del petroli. És un gas incolor amb una lleu olor semblant a la gasolina. Més de la meitat del 1,3-butadiè que es manufactura s'utilitza per fabricar cautxú sintètic. S'empra també per fabricar plàstics.

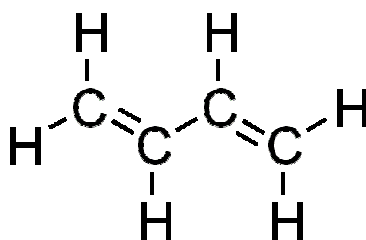


Figura 1.17. Estructura química del 1,3-butadiè.

Fonts i vies d'exposició

S'evapora ràpidament a l'aire en forma de gas quan s'escapa durant la seva producció, ús, emmagatzematge, transport o residu. La meitat de la substància a l'aire es degrada en 6 hores. Des de l'aigua i el sòl s'evapora molt ràpidament a l'aire, com a conseqüència és improbable trobar-lo en aquestes compartiments (ATSDR, 2009b). Les vies d'exposició són similars a la resta de COVs: inhalació, com a majoritària, i dieta i contacte dèrmic, com a vies menys contributives.

Efectes adversos sobre la salut

Respirar breument concentracions elevades de 1,3-butadiè pot provocar sequedat a la boca i al nas, nàusees, disminució de la pressió sanguínia i del pols i cefalea. En animals de laboratori s'ha observat que produeix inflamació dels teixits nasals, alteracions dels pulmons, cor, sistema reproductiu, efectes neurològics i alteracions a la sang (Kirman i

col·ls., 2010). Hi ha estudis que han demostrat que treballadors exposats al tòxic poden tenir un risc més elevat de patir càncer a la sang, sistema limfàtic i d'estómac. D'altres estudis amb animals han detectat augments en una varietat de tumors a conseqüència de l'exposició a 1,3-butadiè (ATSRD, 2009b).

Normativa

L'OSHA ha establert un límit ocupacional de 1 ppm ($1.0E+06 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a l'aire, i l'INSHT ha establert un valor límit ambiental d'exposició diària de $4.5 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Formaldehid

Característiques generals

El formaldehid (Figura 1.18) és un gas incolor i inflamable a temperatura ambient. Té una olor penetrant característica i en nivells alts pot provocar una sensació d'ardor als ulls, nas i pulmons. Pot reaccionar amb moltes substàncies químiques, i a temperatures molt altes es degrada a metanol i monòxid de carboni.

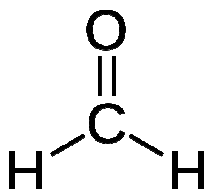


Figura 1.18. Estructura química del formaldehid.

Fonts i vies d'exposició

Les persones produeixen quantitats petites de formaldehid de manera natural com a part del metabolisme diari normal. També se'n pot trobar a l'aire "indoor" d'ambients domèstics o laborals, als aliments i en alguns productes que utilitzem per la pell. Una altra font important es troba al *smog* en la capa inferior de l'atmosfera. Els tubs d'escapament dels cotxes amb convertidors catalítics que utilitzen gasolina oxigenada també contenen formaldehid. El tabac, les estufes de gas així com les xemeneies obertes a l'aire, també n'alliberen al medi. Entre altres usos, s'utilitza en alguns aliments, antisèptics, cosmètics i suavitzats entre altres. La major part del formaldehid present a l'aire es degrada en un dia. Sembla que el contaminant no s'acumula en plantes o

animals, però s'ha detectat en alguns aliments en quantitats petites. Generalment la principal via d'exposició és la inhalatòria, i en menor mesura, la dèrmica.

Efectes adversos sobre la salut

El formaldehid produeix irritació dels teixits quan entra en contacte directe amb aquests. Els símptomes més comuns són irritació dels ulls, llagimeig i nas. El NIOSH indica que una concentració de 20 ppm constitueix un perill immediat per a la salut i la vida. Beure quantitats elevades del compost pot produir vòmits, dolor agut, coma i possiblement la mort. En contacte amb la pell, pot provocar irritació. Diversos estudis en rates de laboratori exposades crònicament a quantitats altes de formaldehid a l'aire, van associar l'exposició a formaldehid amb el desenvolupament de càncer al nas. Altres estudis en humans exposats a quantitats més baixes de l'aire del treball van trobar més casos de càncer de nas i de gola que l'esperat, així com danys a les cèl·lules pulmonars (Rager i col·ls., 2011).

Normativa

L'OSHA ha establert un límit mitjà d'exposició permisible (PEL) durant un període de 8 hores de 0.75 ppm ($7.5E+05 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mentre que el límit per a exposicions de 15 minuts és de 2 ppm ($2.0E+06 \mu\text{g}/\text{m}^3$). L'US EPA estableix normes per declarar la quantitat de formaldehid que s'utilitza i la quantitat que pot alliberar-se als tubs d'escapament dels cotxes, i l'Administració d'Aliments i Drogues Americana (US FDA) també té normes sobre l'ús del formaldehid en els aliments. Per altra banda, l'ACGIH ha determinat un límit ocupacional de 0.4 ppm ($4.0E+05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (TLV), i el NIOSH recomana un límit ocupacional de 0.016 ppm ($1.6E+04 \mu\text{g}/\text{m}^3$) com a mitjana durant 8 hores, i un límit de 0.1 ppm ($1.0E+05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) durant períodes de 15 minuts (ATSDR,1999). Finalment, l'INSHT ha establert un valor límit ambiental d'exposició diària de $0.37 \text{mg}/\text{m}^3$

1.4.4. Contaminants microbiològics

La determinació de contaminants microbiològics en l'ambient és important donada la seva capacitat per actuar com a agents infecciosos, al·lèrgics, tòxics i carcinògens en humans, així com també en altres éssers vius (Fisher i col·ls., 2000; Domingo i Nadal, 2009). Hi ha una gran varietat de potencials aerosols que poden afectar la salut de les persones, com ara alguns fongs, bacteris gram negatius, i més específicament el fong *Aspergillus fumigatus*, com agent que causa un risc més notable per a la població. Tot i això, cal remarcar que, fins a dia d'avui, no hi ha cap tipus de legislació que faci referència sobre els límits de concentracions de contaminants microbiològics permesos a l'hora d'avaluar la qualitat general de l'aire, malgrat haver-hi certes recomanacions en ambients "indoor".

Bacteris Totals

Característiques generals

Els bacteris (del grec *βακτηρία*, bastó) o procariotes (del grec *pros* = abans i *karion* = nucli) són microorganismes unicel·lulars caracteritzats per no disposar de nucli cel·lular diferenciat, és a dir, el seu ADN no està confinat a l'interior d'una membrana, sinó que es troba al citoplasma. Tenen una mida d'alguns micròmetres de llarg (1 i 100µm) i es presenten en diverses formes (cocs, bacils, espirils i vibrions). Les seves principals parts són la membrana plasmàtica, els ribosomes, el cromosoma, la paret cel·lular i el mesosoma. En la classificació actual, es divideixen en dos dels tres grans dominis de la vida *Eubacteria* i *Archaea* (Whoese i col·ls., 1990). Les principals característiques que els diferencien dels eucariotes es poden remarcar en: ADN amb freqüència circular, manca d'histones veritables, manca d'òrgànuls membranosos i de nuclèol, i divisió cel·lular per fisió binària. Són aquestes cèl·lules les que poden arribar a tolerar límits més extrems a nivell de temperatura, pH i salinitat. Els bacteris són imprescindibles per al reciclatge dels elements, com ara en la fixació del nitrogen atmosfèric (Zehr i col·ls., 2003).

En la indústria, els bacteris són importants en processos com ara el tractament d'aigües residuals, en la producció de certs aliments (iogurts, formatges, mantegues, vinagre,

etc.) i en la fabricació de medicaments i d'altres productes químics (Hagedorn i Kaphammer, 1994; Johnson i Lucey, 2006).

Fonts i vies d'exposició

Els bacteris són els organismes més abundants de tot el planeta. És troben en tots els hàbitats terrestres, i poden créixer fins als més extrems com ara a les fonts d'aigua calenta i àcida, en residus radioactius, o en les profunditats marines i terrestres. Alguns bacteris fins i tot poden sobreviure a l'espai exterior.

Les principals vies d'exposició són:

- ❖ Respiratòria: inhalació dels bacteris presents a l'aire en forma de bioaerosols.
- ❖ Dèrmica: per contacte amb la pell o les mucoses, poden causar erupcions, vermells o dermatitis.
- ❖ Digestiva: generalment provocada per la ingestió d'aliments i begudes contaminats.
- ❖ Parenteral: entrada del bioaerosol a les capes profundes de la pell. Per contacte amb ferides no protegides degudament, mossegades, punxades, esgarrapades, etc. Pot passar a la sang que difon l'agent patògen arreu del cos.
- ❖ Ocular: a través de la conjuntiva de l'ull (AGORA, 2009).

Efectes adversos sobre la salut

Al cos humà hi ha aproximadament deu vegades més cèl·lules bacterianes que cèl·lules humanes, amb una gran quantitat de bacteris a la pell i al tracte digestiu. Encara que l'efecte protector del sistema immune fa que la gran majoria d'aquests bacteris siguin inofensius o beneficiosos, alguns bacteris patògens poden produir malalties infeccioses, incloent sífilis, lepra, còlera, tifus, escarlatina, diftèria, etc. Les malalties mortals provocades per bacteris més comuns són les infeccions respiratòries, amb una mortalitat a nivell mundial només per al cas de la tuberculosi de prop de dos milions de persones a l'any. L'exposició pot provocar diverses patologies com ara reaccions irritants, inflamatòries, respostes immunoal·lèrgiques com ara rinitis, sinusitis, asma al·lèrgica, pneumonitis per hipersensibilitat i síndrome tòxica de la pols orgànica (Perssons i col·ls., 2010). A tot el món s'utilitzen antibiòtics per a tractar les infeccions bacterianes.

Els antibiòtics són efectius contra els bacteris ja que inhibeixen la formació de la paret cel·lular o detenen altres processos del seu cicle vital.

Normativa

No s'han formulat recomanacions per als nivells ambientals de bacteris. Només hi ha algunes recomanacions dels nivells de bioaerosols de caràcter preventiu al lloc de treball. Determinades directrius van fixar entre 10^2 - 10^3 el límit tant per als bacteris totals com per als bacteris gram negatius (UK HSE, 2003).

Bacteris gram negatius

Característiques generals

En microbiologia s'anomenen bacteris gram negatius aquells que no es tenyeixen de blau fort o violeta per la tinció de Gram, i en canvi ho fan d'un color rosat pàl·lid. Aquesta característica està clarament relacionada amb l'estructura de l'embolcall cel·lular, per la qual cosa reflexa un tipus natural d'organització bacteriana. Són un dels principals grups de bacteris. Els restants són els bacteris gram positius. Els bacteris gram negatius presenten dues membranes lipídiques entre les quals es troba una fina paret cel·lular de peptidoglicà, mentre que els gram positius només presenten una membrana lipídica i la paret de peptidoglicà és molt més gruixuda, per aquest motiu al tenir la paret fina no es reté el colorant durant la tinció de Gram (Madigan i col·ls., 1997).

Fonts i vies d'exposició

Els bacteris gram negatius es troben en tots els hàbitats terrestres, i poden créixer fins als més extrems com ara a les fonts d'aigua calenta i àcida, en les profunditats marines i terrestres. Les principals vies d'exposició són la inhalatòria dels bacteris gram negatius presents a l'aire en forma de bioaerosols, la dèrmica mitjançant el contacte amb la pell o les mucoses, la digestiva normalment produïda per la ingestió d'aliments i begudes contaminats, i la parenteral a través de l'entrada del bioaerosol a les capes profundes de la pell.

Efectes adversos sobre la salut

Els bacteris gram negatius han estat reconeguts com importants agents causants de danys a la salut de les persones tant a curt com a llarg termini (Góra i col·ls., 2009). Moltes espècies de bacteris gram negatius provoquen malalties. Els cocs gram negatius causen gonorrea (*Neisseria gonorrhoeae*), meningitis (*Neisseria meningitidis*) i símptomes respiratoris (*Moraxella catarrhalis*), entre altres. Alguns bacils gram negatius provoquen principalment malalties respiratòries (*Legionella pneumophila*, *Haemophilus influenzae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*), malalties gastrointestinals (*Salmonella enteritidis*, *Salmonella typh*, *Helicobacter pylori*), malalties urinàries (*Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae*, *Proteus mirabilis*, *Serratia marcescens*) i altres estan relacionats amb infeccions nosocomials (*Acinetobacter baumannii*).

Normativa

No s'han formulat recomanacions per als nivells ambientals de bacteris gram negatius. Només determinades directrius van fixar entre 10^2 - 10^3 el límit tant per als bacteris totals com per als bacteris gram negatius (UK HSE, 2003).

Fongs

Característiques principals

En biologia, el terme Fungi (l'latí, literament "fongs") designa un grup d'organismes eucariotes entre els quals es troben les floridures, els llevats i els bolets. Es classifiquen en un regne diferent al dels animals, plantes i bacteris, a causa de què posseeixen parets cel·lulars compostes per quitina, alguns creixen i/o actuen com a paràsits d'altres espècies (Bruns, 2006). En l'actualitat es consideren com un grup heterogeni, polifilètic, constituït per organismes que pertanyen com a mínim a tres línies evolutives independents.

Els fongs són els descomponedors primaris de la matèria morta tant de plantes com d'animals en molts ecosistemes, i com a tal tenen un paper ecològic molt important en els cicles biogeoquímics (Gadd, 2007). Els fongs tenen una gran importància econòmica, ja que les llevadures són les responsables de la fermentació del pa i de la

cervesa, i de la recol·lecció i el cultiu de bolets, com les trufes. També s'han utilitzat per produir antibiòtics, així com també enzims (Joseph i col·ls., 2008). Algunes espècies són agents de biocontrol de plagues, altres produeixen micotoxines, compostos bioactius que són tòxics per als humans i altres animals (Van Egmond i col·ls., 2007). Les malalties fúngiques afecten a humans, plantes, on acaben afectant a la seguretat alimentària i al rendiment dels cultius.

Fonts i vies d'exposició

Els fongs es troben en hàbitats molt diversos. En la majoria dels casos, els seus representants són poc conspicus a causa de la seva mida reduïda, solen viure al sòl, a prop de materials en descomposició, també com a patògens o simbiosis de plantes, animals o altres fongs. La principal via d'exposició a fongs és la inhalatòria, ja que alguns fongs es reproduïxen mitjançant diminutes espores a l'aire. Aquestes espores poden inhalar-se o poden caure a damunt de les persones, com a conseqüència, les infeccions micòtiques solen començar als pulmons o a la pell.

Efectes adversos sobre la salut

Diversos estudis han indicat que els fongs podrien ser patògens oportunistes. Una exposició continuada a grans concentracions pot provocar una sensibilització i el desenvolupament de malalties professionals, com alveolitis al·lèrgica o asma. La presència de fongs a l'aire també s'associa com a possible causa de problemes respiratoris (Grisoli i col·ls., 2009). Els fongs poden provocar diferents tipus d'infeccions a la pell i a les ungles. Els fongs paràsits també infecten als humans. Per exemple, un deuteromicet pot infectar l'àrea d'entre els dits dels peus i provocar una infecció que es denomina peu d'atleta. Els fongs formen un miceli directament a les capes exteriors de la pell, provocant una nafra inflamada des d'on les espores fàcilment passen a altres persones. Quan els fongs infecten altres àrees, com el cuir cabellut, produeixen una nafra escatosa vermella anomenada tinya. El microorganisme *Candida albicans*, un llevat, pot trastornar l'equilibri intern del cos humà i produir malaltia micòtica. Creix en regions humides del cos, però, el sistema immunològic i altres bacteris competidors normalment el controlen (Van De Veerdonk i col·ls., 2010).

Normativa

No s'han formulat recomanacions per als nivells ambientals dels fongs. Només hi ha algunes recomanacions dels nivells de bioaerosols de caràcter preventiu al lloc de treball. L'ACGIH estableix una pauta de 10^2 - 10^3 ufc/m³ per als fongs totals.

Aspergillus fumigatus

Característiques generals

Aspergillus fumigatus és l'espècie més freqüent del gènere *Aspergillus* que causa malaltia en pacients fonamentalment immunodeprimits. L'*A. fumigatus* és un fong sapròfit estès a la natura, que té un paper essencial en el carboni i el reciclatge del nitrogen. Durant molts anys, es pensava que *A. fumigatus* que només es reproduïa asexualment, ja que ni l'aparellament ni la meiosi s'havia observat mai. Recentment es va descobrir el cicle complet d'*A. fumigatus* (Alvarez-Perez i col·ls., 2010).

Fonts i vies d'exposició

L'*A. fumigatus* es troba present al sòl, l'aire, l'aigua, aliments, plantes i matèria orgànica en descomposició. El seu desenvolupament es veu afavorit per la humitat i les temperatures elevades. La principal via d'exposició a *A. fumigatus* és la inhalatòria.

Efectes adversos sobre la salut

Les seves espores són ubiqües a l'ambient, i s'estima que tothom inspira diversos centenars d'espores cada dia. Per regla general, aquests són ràpidament eliminats pel sistema immune en individus sans. Causa però problemes respiratoris en casos d'asma molt pronunciada (Menzies i col·ls., 2011) o d'al·lèrgia a aquest fong (Latgé, 1999). En les persones immunocompromeses, com els receptors de trasplantament d'òrgans i persones amb SIDA o leucèmia, el fong és més probable que es converteixi en patògen, debilitant les defenses de l'hoste i provocant una sèrie de malalties generalment s'anomenen aspergil·lòsi (Douwes i col·ls., 2003). L'*A. fumigatus* també pot créixer en certs materials de construcció produint micotoxines genotòxiques i citotòxiques, com ara gliotoxina.

Normativa

A dia d'avui no s'han formulat recomanacions per als nivells ambientals *d'A. Fumigatus*.

1.5. Avaluació dels riscos

S'entén per avaluació de riscos el procés o procediment utilitzat per estimar la probabilitat que es produeixin efectes adversos sobre la salut humana o sobre sistemes ecològics per l'efecte d'agents químics o físics sota una sèrie de condicions (Paustenbach, 2002). Aquest procediment va començar cap als anys 30, quan als Estats Units i Europa va sorgir la necessitat de protegir als humans dels efectes adversos provocats per productes químics al lloc de treball o mitjançant els aliments o el medi (Friess, 1987), i fou a partir dels anys 70 quan l'avaluació de riscos va començar a rebre una importància major entre la comunitat científica, l'administració i la població general (Starr 1969). La qualitat d'aquestes avaluacions ha anat augmentant a causa de la millora en les dades d'exposició, a caracteritzacions del risc més equilibrades, etc. El procediment d'avaluació del risc es pot dividir en quatre etapes principals (NRC, 1983):

1. Identificació del perill. Es defineix com el procés per determinar si l'exposició humana a un agent pot produir un increment en la incidència de la condició de salut (defectes de naixement, càncer, etc.), o si l'exposició d'un receptor no humà pot ser afectada de forma adversa. Per tant, és necessària la caracterització de la natura i la intensitat de les evidències de la causa. Sovint, la qüestió que es planteja en termes d'efectes sobre animals de laboratori o altres tipus de test és si l'agent indueix càncer en animals; respostes afirmatives a aquesta pregunta sovint s'entenen com a evidències que l'agent pot causar càncer als humans exposats.
2. Avaluació dosi-resposta. És el procés de caracteritzar la relació entre la dosi d'un agent administrat o rebut, i la incidència d'un efecte advers en poblacions exposades. Aquest procés considera factors importants com la intensitat de l'exposició, la possibilitat que altres variables puguin afectar a la resposta per exemple el sexe, l'estil de vida, el patró d'edat. Habitualment es requereix l'extrapolació d'altres i baixes dosis i l'extrapolació d'animals a humans, o també d'una espècie de laboratori a una espècie salvatge. L'avaluació dosi resposta hauria de justificar i descriure els mètodes d'extrapolació utilitzats per predir la incidència i hauria de caracteritzar la incertesa estadística i biològica en aquests mètodes.

3. Avaluació de l'exposició. És el procés de mesura o estimació de la intensitat, freqüència i duració de l'exposició animal o humana a un agent present al medi. Ha de descriure la magnitud, duració i via d'exposició, natura, mida, tipus de poblacions exposades i la incertesa de totes les estimacions, en la seva forma més extensa.
4. Caracterització del risc. És el procés d'estimació de la incidència d'efecte sobre la salut sota diverses condicions d'exposició descrites en l'avaluació de l'exposició. Es porta a terme combinant l'exposició amb la dosi-resposta. El resum dels efectes de la incertesa en les etapes prèvies s'han de descriure en aquesta etapa.

La vigilància del medi és fonamental per portar a terme una correcta avaluació de l'exposició. Aquesta té com a objectiu determinar quantitativament la concentració de contaminants en diferents matrius. Hi ha dos enfocaments que es poden diferenciar: la monitorització biològica i la monitorització ambiental. Quant a la monitorització ambiental, l'anàlisi química de les concentracions de contaminants ambientals en diferents matrius (sòl, vegetació, aire...), pot ser una bona metodologia indirecta per avaluar el risc per a la salut humana. Es pot considerar que hi ha dues vies d'exposició principals: la directa i la indirecta. L'exposició directa és la suma de l'exposició a contaminants per via directa, com ara la inhalació d'aire, l'absorció dèrmica o la ingesta de sòls (US EPA, 1989). Per altra banda, els contaminants poden arribar als éssers humans després de passar diferents processos, com per exemple, des de l'aire a la vegetació, i seguint la xarxa alimentària fins als humans a través de la ingesta d'aliments contaminats.

L'avaluació del risc és justament una vessant del risc que comprèn per una banda la comunicació del risc i de l'altra la gestió del risc. La comunicació del risc per a la salut ambiental és cada vegada més una responsabilitat dels funcionaris locals i estatals, així com dels grups privats que participen en la vigilància de l'ambient. El públic en general cada vegada té més accés a la informació respecte l'aire local o la qualitat de l'aigua. Les eines de visualització gràfica, així com el desenvolupament de diferents índexs, són sistemes relativament senzills per ajudar a la població general a entendre els riscos potencials per a la salut associats. D'altra banda, la gestió del risc és el procés que avalua la manera de protegir la salut pública. Exemples de mesures de gestió del risc

inclouen decidir quina quantitat d'una determinada substància d'una empresa pot abocar-se a un riu, decidir quines substàncies poden ser emmagatzemades en una instal·lació d'eliminació de residus perillosos, establir els estàndards nacionals de qualitat de l'aire, determinar els nivells permissibles a l'aigua potable, etc. En la gestió del risc participen diferents agents científics, econòmics, judicials, socials, tecnològics, polítics i públics (US EPA, 2011a,b). Tant és així, que la gestió del risc pot haver passat ja a ser l'etapa crítica en tot el procés d'anàlisi del risc.

Capítol II. Hipòtesi i Objectius

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

2.1. Hipòtesi

En els darrers anys, tant a Catalunya com a la resta d'Europa, el volum de residus no ha deixat d'augmentar, suposant un greu problema pel qual cal buscar una millor gestió. Avui dia, bona part dels residus segueixen destinant-se als abocadors, tot i que en els darrers anys ha crescut la fracció reciclada (paper, vidre, envasos...). Per a la gestió d'aquests residus, la Directiva Marc de Residus ha elaborat un rànquing de prioritització de diversos sistemes, els quals suposen la recuperació de materials i energia. En aquest context actual, l'ARC s'encarrega de la gestió dels residus a Catalunya mitjançant l'aplicació de diversos programes, on es contemplen el tractament mecànic-biològic, el compostatge i la valorització energètica (incineració amb recuperació d'energia) com a possibles opcions per gestionar més adequadament els residus. Tot i que existeix un fort control legislatiu en els límits d'emissió de contaminants a l'atmosfera sobre les plantes incineradores, aquestes segueixen generant encara una gran controvèrsia en la societat. Per altra banda, les plantes de TMB, com totes les noves tecnologies que sorgeixen, també provoquen incerteses i desconeixement dels potencials riscos que poden provocar a la salut de les persones i del medi.

Davant de tot això, es planteja la hipòtesi de què les potencials emissions de PCDD/Fs i metalls pesants, per part de les incineradores, i de COVs i bioaerosols, per les plantes de TMB i de compostatge, podrien produir un important impacte ambiental a les rodalies d'aquestes plantes de tractament de residus, i suposar un notable risc per a la salut de la població resident a les proximitats. S'hipotetitza també que els programes de vigilància mediambiental podrien suposar una eina de gran vàlua per a controlar l'estat del medi ambient.

2.2. Objectius

Objectiu general

Determinar els nivells ambientals de contaminants orgànics, microbiològics i metalls pesants en diferents matrius (aire, vegetació i sòls) a les rodalies de diferents plantes de tractament de residus i avaluar-ne els riscos per a la salut de la població resident a les rodalies.

Objectius específics

- ✓ Determinar els nivells de dioxines i furans policlorats (PCDD/Fs), així com de metalls pesants, en mostres de vegetació, sòls i aire a les rodalies de la incineradora de residus urbans de Tarragona. Establir-ne les tendències temporals comparant els valors amb els obtinguts en estudis previs.
- ✓ Analitzar les concentracions de compostos orgànics volàtils (COVs) i bioaerosols (bacteris i fongs) en mostres d'aire recollides a les proximitats de la IRSU de Tarragona, així com precisar les seves tendències temporals i estacionals. Avaluar els riscos per a la salut derivats de l'exposició a COVs per a la població que viu als voltants.
- ✓ Determinar els nivells de PCDD/Fs, així com de metalls, en mostres de vegetació i sòls a les rodalies de l'Ecoparc de residus industrials de Constantí. Establir l'evolució temporal i avaluar els riscos per a la salut dels individus que viuen en les proximitats del mateix.
- ✓ Analitzar els nivells en aire de COVs i bioaerosols a les rodalies de l'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac, i determinar les tendències temporals i estacionals. Avaluar els riscos per a la salut de la població que viu pròxima a la instal·lació.
- ✓ Comparar les concentracions dels contaminants mediambientals avaluats amb les corresponents a altres estudis recents realitzats a nivell nacional i internacional en zones industrials i urbans de similars característiques.
- ✓ Avaluar l'estat del medi ambient a les rodalies de diverses instal·lacions de tractament de residus, com a vies alternatives per a la seva gestió, segons estableix la Directiva Marc de Residus.

Capítol III. Materials i Mètodes

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

3. MATERIALS I MÈTODES

La qualitat de l'aire és un dels problemes ambientals que més preocupa a la població general. Tot i que el medi atmosfèric és el primer receptor de la contaminació emesa a l'aire, els contaminants també poden arribar per deposició en última instància al sòl, la vegetació i a l'aigua. El terme monitorització ambiental, fa referència a la mesura continua emprada com a sistema de control, mitjançant l'anàlisi química de les concentracions de contaminants presents en diferents matrius. A través d'aquesta monitorització es pretén establir els nivells base que representen l'estat actual, i detectar si es produeixen canvis al llarg del temps. Els sòls s'utilitzen principalment per a descriure l'exposició a llarg termini, mentre que la vegetació aporta informació sobre l'exposició a curt termini (Shuhmacher i col·ls., 1998). Per altra banda, l'aire és un bon indicador de les concentracions de contaminants actuals al medi (Mari i col·ls., 2008a). La combinació d'aquests tres monitors ambientals permet realitzar una millor avaluació de la contaminació real present a les zones d'estudi.

3.1. Punts de mostreig

Els diferents punts de mostreig de l'estudi es van escollir tenint en compte diferents variables. En primer lloc, es van seleccionar punts de mostreig en les diferents direccions del vent, considerant-ne la direcció predominant. Es van recollir mostres a diferents distàncies en funció de la ubicació on s'esperava obtenir un valor màxim, segons els resultats d'un estudi previ de dispersió. També es van tenir presents altres focus potencials de contaminació pròxims a les plantes de tractament, especialment el trànsit, altres indústries, nuclis de població i incendis propers que poden contribuir significativament als nivells de contaminació. A les figures 3.1, 3.2 i 3.3 es poden observar els diferents punts de mostreig escollits per a cada planta de tractament estudiada.

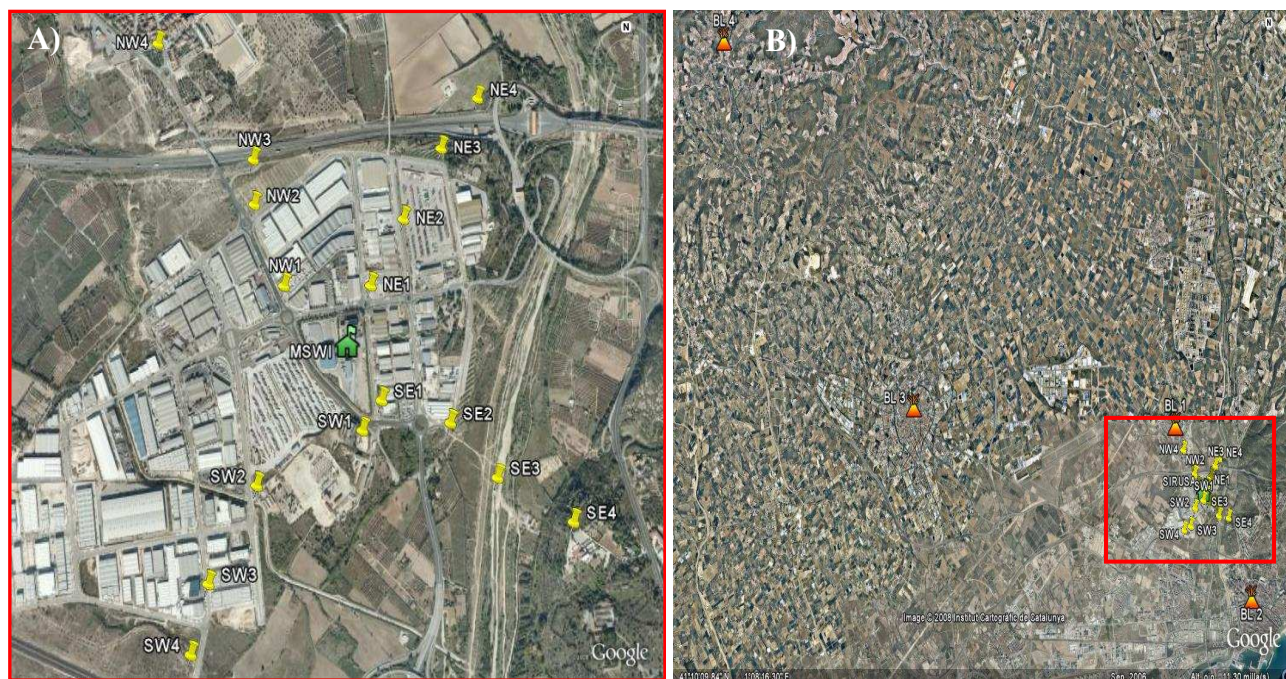


Figura 3.1. A) Distribució dels 16 punts de mostreig, al voltant de la incineradora de residus sòlids urbans de Tarragona; B) Distribució dels 4 punts considerats blancs. Mostres d'aire.

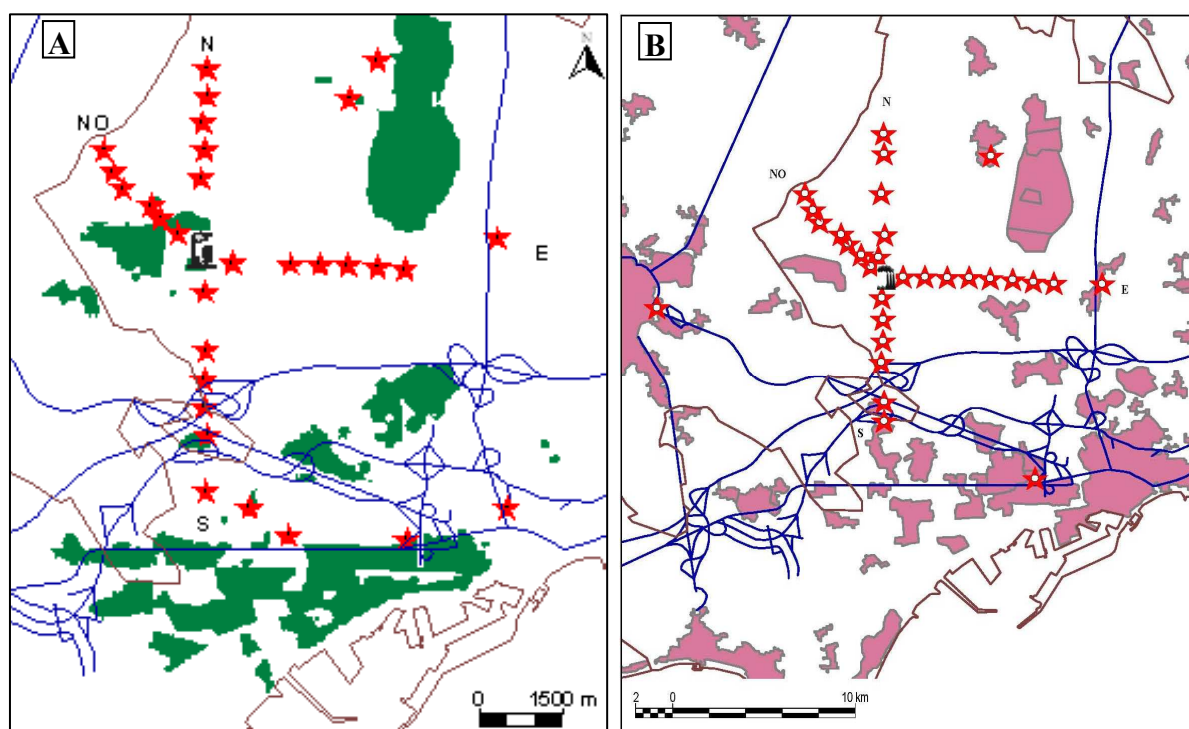


Figura 3.2. Punts de mostreig al voltant de la incineradora de residus especials de Constantí. A) Mostres de vegetació; B) Mostres de sòls.

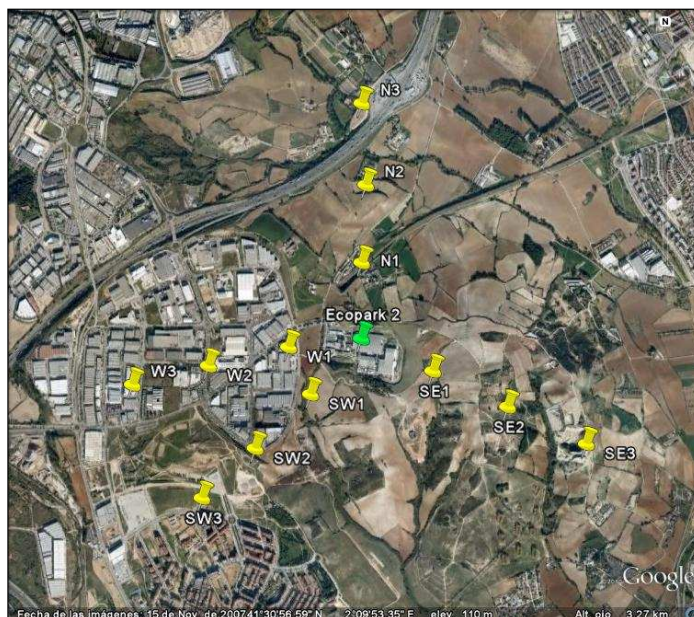


Figura 3.3. Punts de mostreig al voltant de l'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac. Mostres d'aire.

3.2. Monitors ambientals

3.2.1. Vegetació

Es van agafar aproximadament uns 500 g de plantes herbàcies (*Piptatherum* L.) Les mostres es van obtenir tallant les herbes a uns 5 cm del terra i es van condicionar amb làmines d'alumini en bosses de polietilè. Un cop al laboratori es van assecar a temperatura ambient.



Figura 3.4. Assecat de la vegetació a temperatura ambient.

3.2.2. Sòls

Es van prendre uns 500 g de sòls en submostres corresponents a una àrea d'aproximadament 5 m². Un cop al laboratori les mostres es van assecar a temperatura ambient. Seguidament, es van passar per un sedàs de 2 mm de diàmetre per tal d'homogeneïtzar la mida de les partícules.



Figura 3.5. Assecat dels sòls a temperatura ambient.

3.2.3. Aire

La presa de mostra es va realitzar a l'altura de la zona de respiració, és a dir, aproximadament a 1.5 metres del terra. Així mateix, els punts estaven separats un mínim de 25 metres dels punts de tràfic abundant, seguint la Directiva sobre Qualitat de

l'Aire 1999/30/EC (DOCE, 1999).

3.2.3.1. Dioxines i furans

Per a la presa de mostres de PCDD/Fs es va emprar un captador d'alt volum TE-1000 (Tisch Environmental, Cleves, NY, EUA) (Figura 3.6), d'acord amb el mètode US EPA TO-9. La fase lligada a partícules de les dioxines i furans es va recollir sobre filtres de microfibra de quars (100 mm), mentre que la fase gasosa es va recollir en espumes de poliuretà (PUF), que prèviament havien estat netejades amb diclorometà amb un Soxhlet durant 24 hores. L'aparell es va calibrar a $0.225 \text{ m}^3/\text{min}$ abans d'iniciar la presa de mostra. Aquest flux es va comprovar al punt de mostreig mitjançant lectures de la pressió a l'inici i final de cada període de mostreig. El volum d'aire obtingut va oscil·lar entre 540 i 968 m^3 , i la presa de mostra va durar aproximadament unes 48 hores. Els PUFs i el filtre de microfibra de quars es van guardar junts en un recipient hermètic de vidre amb tap de tefló i de color ambre per evitar la fotodegradació dels compostos. Un cop al laboratori, les mostres es van mantenir a -20°C fins al moment de l'anàlisi.



Figura 3.6. Capçal del captador TE-1000, on s'observa el filtre sobre el que queden les partícules.

Per a les PCDD/Fs, també es van utilitzar captadors passius. Aquests consisteixen en un filtre de poliuretà (on queden retinguts els contaminants orgànics semivolàtils com les dioxines) envoltat per un dispositiu metàl·lic que el protegeix del sol, la pluja i la deposició directa. Al mateix temps, aquest captador permet el moviment d'aire al voltant del filtre. Aquests captadors es van deixar instal·lats durant tres mesos, de juny a setembre de 2008 (veure l'estructura d'aquests captadors a la Figura 3.7). Els captadors passius són mètodes semi-quantitatius de mesura (Harner i cols., 2004) complementaris als sistemes actius. En els darrers anys, s'ha estudiat la viabilitat

d'utilitzar captadors passius, com a substituïts dels sistemes convencionals. En base a la teoria dels captadors passius, s'han determinat les velocitats de mostreig per a diferents compostos orgànics. Respecte a les PCDD/Fs, en un estudi precedent es va establir una velocitat de mostreig d'aproximadament $2 \text{ m}^3/\text{dia}$ (Mari i col·ls., 2008). Les concentracions es van obtenir a partir de les quantitats determinades als captadors passius, i tenint en compte que els captadors van estar instal·lats un total de 87 dies. El volum total es va estimar en 182 m^3 .



Figura 3.7. Detall dels captadors passius.

3.2.3.2. Metalls

Per a la presa de mostres de metalls pesants adsorbits a les PM_{10} , es va utilitzar un captador d'alt volum model TE-6070-DV (Tisch Environmental, Cleves, NY, EUA). (Figura 3.8), d'acord amb el mètode US EPA IO-2.1. Aquest aparell té un control de flux volumètric i un inlet selectiu de partícules menors a 10 micres quan treballa a un flux de $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$. Aquest flux es va comprovar al lloc de presa de mostra mitjançant lectures de la pressió tant a l'inici com al final de cada període de mostreig, de 24 hores aproximadament. El volum d'aire total per mostra va estar comprès entre 1716 i 1803 m^3 . Es van utilitzar filtres de fibra de quars Whatman ($20.3 \times 25.4 \text{ cm}$). Un cop acabada la presa de mostra, els filtres es van guardar protegits per un full de paper de seda. Un cop al laboratori, les mostres es van mantenir en un lloc sec i fresc fins al moment de l'anàlisi.



Figura 3.8. Captador de partícules amb l'inlet pujat de manera que queda a la vista el filtre on queden retinudes les partícules ambientals PM_{10} .

3.2.3.3. COVs

Els COVs que es van determinar foren: benzè, toluè, *m,p*-xilè, *o*-xilè, estirè, naftalè, clorur de metilè, 1,2-dicloroetà, cloroform, 1,3,5-trimetilbenzè, 1,2,4-trimetilbenzè, etilbenzè, tricloroetilè, tetracloroetilè, *p*-isopropiltoluè, *n*-propilbenzè, isopropilbenzè, 1,3-butadiè, *p*-tert-butiltoluè i formaldehid.

Per a les anàlisis de COVs al voltant de la IRSU de Tarragona, es va utilitzar un captador de compostos orgànics volàtils AMBCPV (Ambiental d'Enginyeria i Assessorament, Esparreguera, Barcelona) (Figura 3.9). Les mostres es van recollir fent passar aire per un cartutx adsorbent de carbó actiu ORBO-32 (Supelco, Bellefonte, PA, USA) per a tots els COVs, amb l'excepció del formaldehid, per al qual es va utilitzar un cartutx adsorbent de sílica-gel amb 2,4-dinitrofenilhidrazina (ORBO-DNPH, Supelco, Bellefonte, PA, USA). El cabal del captador es va establir en 1 L/min. El temps de mostreig va ser de 150 min per a tots els COVs, a excepció del formaldehid, per al qual el temps de mostreig va ser de 40 min. Posteriorment, les mostres es van guardar refrigerades a -20°C fins a la determinació analítica.



Figura 3.9. Captador de compostos orgànics volàtils AMBCPV.

D'altra banda, per a les anàlisis de COVs a l'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac es va utilitzar la mateixa metodologia que a l'estudi previ "indoor", unes bombes de mostreig Airchek 2000 (SKC Inc. Eighty Four, PA, USA) (Figura 3.10). Les mostres es van prendre fent passar aire a través de dos tubs adsorbents, un de carbó sintètic (Anasorb 747, SKC Inc.) per a la majoria de COVs, i un altre de 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNPH) recobertes de sílica gel per al formaldehid. El volum total d'aire va ser aproximadament de 360 L per la majoria de compostos, excepte per al formaldehid per al qual es van recollir 180 L d'aire. Les mostres es van transportar ràpidament al laboratori i es van mantenir a -20°C fins als seus anàlisis.



Figura 3.10. Bomba de mostreig Airchek 2000.

3.2.3.4. Contaminants microbiològics

Es van analitzar les concentracions ambientals d'una sèrie de contaminants microbiològics: bacteris totals i fongs totals, com a indicadors generals, bacteris gram negatius com a indicadors de patògens oportunistes, i finalment *Aspergillus fumigatus*, com a fong que pot suposar un risc més notable per a la població.

Donada la previsiblement alta variabilitat de les concentracions microbianes, en cada punt es van recollir 5 mostres d'aire. Es va utilitzar un mostrejador microbiològic Sampl'Air Lite (AES Laboratoire, Bruz, França) (Figura 3.11). El cabal fixat va ser de 100 L/min per a bacteris i fongs. En totes les àrees el temps de mostreig va ser d'un minut, excepte per als bacteris gram negatius, per als quals la presa de mostra va durar 3 minuts.

Com a medis de cultiu, es van utilitzar TSA (*Triptic Soy Agar*) i McConkey per a la determinació de bacteris totals i bacteris gram negatius, respectivament. Pel que fa als fongs, es féu servir un medi PDA (*Papa Dextrosa Agar*) general.



Figura 3.11. Mostrejador microbiològic Sampl'Air Lite.

3.3. Determinacions analítiques

3.3.1. PCDD/Fs

Les anàlisis i determinacions de dioxines i furans en sòls, herbes i aire es van realitzar seguint el mètode 1613 de la US EPA. La metodologia utilitzada consta dels següents passos:

Extracció

A la mostra se li va afegir una quantitat coneguda de patrons de recuperació, PCDD/Fs marcats amb $^{13}\text{C}_{12}$. Es va utilitzar un sistema d'extracció accelerada DIONEX ASE 300. Com a solvent, es va emprar toluè i es va escalfar durant 5 minuts a una pressió de 100 bars. L'operació, que es va repetir tres vegades, es caracteritzà per una purga controlada cada 120 segons.

Purificació o "Clean-up"

En aquesta etapa, l'objectiu va ser l'eliminació dels diferents compostos interferents que s'extrauen conjuntament amb les dioxines i furans. Aquest procés de purificació es realitzà mitjançant cromatografia d'absorció sòlid-líquid en columnes obertes eluïdes per gravetat. L'extracte obtingut es va sotmetre a l'acció de dos tipus de columnes:

- Columna Neutra Merck 60: mescla de sílica gel activada bàsica, neutra i àcida.
- Columna Alumina B Super 1 ICN per a l'anàlisi de dioxines i furans

Finalment, es va evaporar la fracció a sequedat amb nitrogen, i es va redissoldre amb una solució que contenia un patró intern marcat isotòpicament fins un volum final de 25 mL amb agitació ultrasònica.

Anàlisi

Les concentracions de PCDD/Fs es van determinar per cromatografia de gasos d'alta resolució acoblada a espectrometria de masses d'alta resolució (HRGC/HRMS), mitjançant un equip Fisons CE 8000 GC acoblat a un sistema VG Autospec Ultima. S'utilitzà una columna de sílica fosa, (30 m x 0.25 mm ID d'espessor: 0.15 μm). La detecció es va efectuar per espectrometria de masses d'impacte electrònic (EI) en mode positiu (35-45 eV), i amb monitorització de l'ió seleccionat (SIM) amb una resolució de 10,000 amu. Els compostos es van identificar especialment per la senyal dels ions

moleculars marcats amb ^{13}C , per la relació isotòpica correcta i pels temps de retenció cromatogràfics. La quantificació de les PCDD/Fs es va realitzar mitjançant estàndards interns.

Qualitat de les mesures

Per cada 10 mostres es va analitzar un blanc. La recuperació dels estàndards interns, la desviació estàndard relativa del mètode, i el límit de detecció dels diferents congèneres, van ser iguals o molt similars als valors de l'any anterior. Per als càlculs dels tòxics equivalents, es van utilitzar els factors tòxics Internacionals (I-TEF) (OTAN, 1998) i els factors tòxics de l'Organització Mundial de la Salut (OMS-TEF) (Van den Berg i col·ls., 2006).

3.3.2. Metalls pesants

3.3.2.1. Digestió dels sòls

Per a l'extracció dels metalls, es van digerir 0.5 g de mostra amb 5 mL de HNO_3 (65% Suprapur, E. Merck, Darmstadt, Alemanya) i 3 mL d'aigua MiliQ. La digestió es va realitzar en bombes hermètiques de tefló en un equip microones Milestone Start D Microwave Digestion System, durant 10 minuts, fins a arribar a 165°C , i es van mantenir durant 20 minuts més a aquesta temperatura. Un cop refredades, les mostres es van filtrar i es van portar fins a un volum de 25 mL amb aigua MiliQ. Finalment, es van guardar congelades a -20°C fins al moment de les anàlisis (Mari i col·ls., 2007).

3.3.2.2. Digestió de les herbes

Anàlogament als sòls, es van pesar 0.5 g de mostra i es tractaren amb 5 mL de HNO_3 (65% Suprapur, E. Merck, Darmstadt, RFA) a l'interior de bombes de Tefló. Es van predigerir durant 8 h a temperatura ambient, i es van escalfar a 80°C a l'estufa durant 8 h més. Un cop fredes, es van filtrar i es van portar fins a 25 mL amb aigua desionitzada (Schuhmacher i col·ls., 2002; Ferré-Huguet i col·ls., 2007). Després de varies validacions al laboratori i no observar-se variacions amb les dues metodologies, també es va utilitzar per a la digestió de les herbes, bombes hermètiques de tefló en un equip microones Milestone Start D Microwave Digestion System, el qual permet un millor % de recuperació, durant 10 minuts, fins a arribar a 165°C , i es van mantenir durant 20 minuts més a aquesta temperatura. El volum resultant d'ambdues digestions es va portar

fins a 25 mL amb aigua desionitzada i es va separar en dues alíquotes, que es van conservar congelades a -20°C fins el moment de les anàlisis.

3.3.2.3. Digestió dels filtres

Una vuitena part del filtre es tractà amb 2 mL d' HNO_3 (65% Suprapur, E. Merck, Darmstadt, RFA) i 3 mL d' HF a l'interior d'un vas de tefló. Cada recipient es predigerí durant 8 h a temperatura ambient, i després, es va escalfar a 80°C a l'estufa durant 8 h més. Posteriorment la digestió àcida es va dur a sequedat en un bany de sorra a 250°C . El residu es redissolgué en 2.5 mL d' HNO_3 . Es va filtrar i es va portar fins a 25 mL amb aigua desionitzada, essent separats en dues alíquotes, que foren congelades a -20°C fins al moment de les anàlisis.

3.3.2.4. Determinacions analítiques

En les mostres de vegetació, sòls i aire, les concentracions d'As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V es determinaren per inducció de plasma acoblat amb detector de masses (ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000), amb l'excepció de Cr, Ni i V en herbes, els quals es van analitzar per espectrometria d'absorció atòmica acoblada amb atomització en forn de grafit (AAS-GF, Varian spectrophotometer, Spectra A-30). S'utilitzà Rh com estàndard intern.

Com a control de qualitat, es van utilitzar dos patrons de referència *Loamy Clay Soil LCS-4*, National Institute of Standards and Technology, Canadà, per a les mostres de sòl i filtres d'aire, i *Trace Elements in Spinach Leaves*, National Institute of Standards & Technology, Canadà, per les mostres d'herbes, així com diversos duplicats, per tal de comprovar la precisió i fiabilitat del mètode utilitzat. Anàlogament, i per tal d'eliminar possibles interferències amb els resultats, es van intercalar blancs cada 4-5 mostres amb el mateix tractament que les mostres i patrons.

3.3.3. COVs

Es va realitzar una extracció dels contaminants adsorbits als cartutxos mitjançant desorció líquida amb 1-3 mL de sulfat de carboni durant un mínim de 60 minuts. La determinació analítica de COVs es va realitzar mitjançant cromatografia de gasos/espectrometria de masses (GC-MS), utilitzant una columna de sílice fosa Rtx1 (30 m x 0.32 mm ID d'espessor: 0.15 μm). La temperatura del forn s'inicià a 40°C i es

va mantenir durant un minut; a continuació, es va establir un gradient de temperatura de 14.9°C/min fins arribar a 220°C; i a partir d'aquí es va restablir un gradient de 40°C/min fins arribar a la temperatura final de 320°C. Es va utilitzar heli com a gas portador. D'altra banda, el formaldehid es va extraure mitjançant 2 mL d'acetonitril en un bany d'ultrasons durant 30 min, i l'anàlisi es va dur a terme mitjançant cromatografia líquida d'alta pressió amb detecció UV (HPLC-UV), utilitzant una columna C-18 (5 micres, 200 cm x 4.6 mm). La fase mòbil inicial va ser acetonitril:aigua (50:50). El gradient per a l'acetonitril, donat com a percentatge de temps-concentració, va ser: de 0.1 a 5 min., del 50 %; de 5 a 20 min., del 80 %; de 20 a 25 min., del 100 %; de 25 a 48 min., del 50 %; i als 52 min. finalitzava el programa. El control i assegurament de qualitat (QC/QA) es va verificar mitjançant l'anàlisi de patrons de referència, blancs i replicats.

3.3.4. Contaminants microbiològics

Després del mostreig, es van incubar les mostres de bacteris a 37°C, i els fongs a dues temperatures (25°C i 37°C). El cultiu a dues temperatures permet diferenciar els fongs presents en el medi ambient (25°C) i els que poden viure a la temperatura corporal (37°C), i per tant que podrien afectar la salut humana. Es va realitzar un seguiment del creixement de microorganismes fins a les 24 h per als bacteris gram negatius, de 48 h per als bacteris totals, i un control diari del creixement dels fongs fins a 5-7 dies. Posteriorment, es va fer el recompte de les unitats formadores de colònies (ufc). Finalment, en 2 de les 5 mostres de fongs, es va realitzar un estudi específic i detallat del nombre de colònies d'*Aspergillus fumigatus*, també cultivat a dues temperatures (25°C i 37°C). D'acord amb la norma ISO 8199:2005, si el nombre total d'unitats formadores de colònies supera les 200 en una càpsula de Petri no poden ser comptabilitzades, i per tant no s'inclouen a l'anàlisi estadística.

3.4. Avaluació de riscos

Les concentracions de metalls i PCDD/Fs en mostres de sòls i aire i les concentracions de COVs en aire, recollides als voltants de les diferents plantes de tractament de residus es van utilitzar per determinar l'exposició humana i la caracterització del risc a les proximitats de les instal·lacions. L'exposició de la població local es va estimar considerant tres vies diferents: ingesta de sòl, contacte dèrmic i inhalació d'aire. Les expressions numèriques per a realitzar els càlculs es van agafar del document tècnic

Reial Decret 9/2005 sobre l'establiment de la llista d'activitats potencialment contaminants dels sòls i els criteris estàndards per a la declaració de sòls contaminants, els quals es basen en la metodologia establerta per la US EPA (1989). Les expressions utilitzades per avaluar l'exposició són les següents:

$$Exp_{ing} = \frac{C_{sòl} \times 0.000001 \times EF \times IFP}{BW \times 365}$$

$$Exp_{derm} = \frac{C_{sòl} \times 0.00001 \times AF \times ABS \times EF \times SA}{BW \times 365}$$

$$Exp_{inh} = \frac{C_{aire} \times IR \times EF}{BW \times 365}$$

On:

Exp_{ing} = Exposició per ingesta

Exp_{derm} = Exposició dèrmica

Exp_{inh} = Exposició per inhalació

Els valors i la descripció dels diferents paràmetres es presenten a la Taula 3.1.

Taula 3.1. Descripció i valors dels diferents paràmetres utilitzats per a l'avaluació del risc.

Paràmetre	Descipció	Valor	Unitats	Referència
EF	Freqüència d'exposició	350	dies*any ⁻¹	MMA, 2007
IFP	Tasa de ingesta de sòls	114	mg*dia ⁻¹	MMA, 2007
BW	Pes corporal	70	kg	US EPA, 1989
AF	Factor d'adherència del sòl a la pell	1	mg*cm ⁻²	MMA, 2007
ABS	Absorció dèrmica del sòl	Específic per a cada contaminant	sense unitats	US EPA, 2009a
SA	Superfície	4050	cm ² *dia ⁻¹	MMA, 2007
ET	Temps d'exposició	24	hores * dia ⁻¹	MMA, 2007
AT	Temps mitjà	70*/25**	anys	MMA, 2007
ED	Durada de l'exposició	30	anys	MMA, 2007
IR	Tasa d'inhalació	20	m ³ *dia ⁻¹	US EPA, 1989
RfD _o	Dosi de referència oral	Específic per a cada contaminant	mg*kg ⁻¹ *dia ⁻¹	US EPA, 2010
RfC	Concentració de referència	Específic per a cada contaminant	mg*m ⁻³	US EPA, 2010
SF _o	Factor de potència cancerígena oral	Específic per a cada contaminant	mg ⁻¹ *kg*dia	US EPA, 2010
IUR	Risc unitari per inhalació	Específic per a cada contaminant	µg ⁻¹ *m ³	US EPA, 2010
	Unitat factor de conversió	365	dies*any ⁻¹	
	Unitat factor de conversió	24	hores * dia ⁻¹	
	Unitat factor de conversió	0.000001	kg*mg ⁻¹	
C _{sòl}	Concentració en sòl	Específic per a cada punt de mostreig	mg*kg ⁻¹	
C _{aire}	Concentració en aire	Específic per a cada punt de mostreig	mg*m ⁻³	

* Per a substàncies cancerígenes

** Per a substàncies no cancerígenes

Després d'avaluar l'exposició, es va caracteritzar el risc no cancerigen mitjançant l'estimació del quocient de risc o Hazard Quotient (HQ) definit com la relació entre la predicció de l'exposició i la dosi de referència oral (RfD_o). Tenint en compte que encara no s'ha establert la dosi de referència dèrmica dels contaminants estudiats, es suposà que era igual a la RfD_o. El risc cancerigen es va calcular multiplicant l'exposició a través de la ingestió i el contacte dèrmic i pel factor de potència cancerigen. Per altra banda, els riscos per inhalació es van determinar seguint la nova metodologia de la US EPA (2009b), basada en la concentració d'exposició (EC). Aquesta metodologia suggereix que la quantitat de compost que arriba al lloc de destí mitjançant la taxa d'inhalació, està directament relacionada amb la concentració d'exposició (EC), no sent només una simple funció de la velocitat d'inhalació i el pes corporal. Les expressions utilitzades per a la caracterització del risc es presenten a continuació:

$$HQ_{ing / derm} = \frac{Exp_{ing / derm} \times ED}{RfD_o \times AT}$$

$$HQ_{inh} = \frac{EC_{inh}}{RfC}$$

On EC_{inh} és:

$$EC_{inh} = \frac{C_{aire} \times ET \times ED}{AT \times 365 \times 24}$$

$$Risc\ Cancerigen_{ing / derm} = \frac{Exp_{ing / derm} \times ED \times SF_o}{AT}$$

$$Risc\ Cancerigen_{inh} = EC_{inh} \times IUR$$

3.5. Anàlisi de resultats

Anàlisi estadística

El tractament de resultats es va realitzar mitjançant el software estadístic SPSS 17.0. Es va executar el test estadístic de Levene per estudiar si les mostres presentaven una distribució paramètrica o no-paramètrica. Posteriorment, en funció de l'homogeneïtat de les variàncies, es va aplicar ANOVA o el test de la U de Mann-Whitney, respectivament. Es va considerar com a significativa una probabilitat menor a 0.05 ($p < 0.05$).

Anàlisi de Components Principals

Pel que fa a les mostres de sòls, addicionalment es va portar a terme un anàlisi multivariant dels resultats. La matriu dels resultats va ser avaluada mitjançant l'Anàlisi de Components Principals (ACP). L'objectiu de l'ACP és reconvertir les variables inicials en uns pocs components que són una combinació lineal de les variables originals (Components Principals), les quals donen una descripció molt àmplia amb una pèrdua molt petita d'informació. A cada mostra se li dóna una puntuació per a cadascun dels components, amb la finalitat de poder ser analitzada. Aquest mètode dóna informació del comportament de la totalitat de les mostres, i ajuda a determinar la possible existència d'altres focus de contaminació diferents a l'objectiu bàsic de l'estudi. (Nadal i col·ls., 2009; Candeias i col·ls., 2011).

Mapes autoorganitzats (SOM) de Kohonen

Es va aplicar la tècnica del Kohonen (SOM), un tipus especial de xarxa neuronal artificial per als resultats de COVs i contaminants microbiològics. L'ús d'aquesta tècnica ha augmentat contínuament per a l'anàlisi de dades ambientals, ja que presenta una alta capacitat per manejar grans quantitats de dades i permet obtenir un sistema de visualització més amigable (Nadal i col·ls., 2004; Mari i col·ls., 2010). Es va utilitzar el SOM principalment per establir si s'observaven tendències temporals, estacionals i/o espacials. La xarxa neuronal de Kohonen consta de dues etapes: la capa d'entrada, connectada a un vector del conjunt de dades d'entrada, i la capa de sortida (mapa), que és un conjunt de neurones. El pes associat a cada neurona en aquesta xarxa bidimensional s'ajusta al grup de la informació original. El mapa també pot ser dividit en tants components com variables de dades, per tant representa la contribució variable de cada una de les neurones en el mapa. Generalment, l'estructura de la xarxa és rectangular o hexagonal (Ferré-Huguet i col·ls., 2006). La correlació entre els resultats, es pot representar també mitjançant els algorismes SOM, i pot ser utilitzada també com a tècnica de classificació i agrupació de mostres per similituds en les concentracions de COVs.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Capítol IV. Incineradora de residus sòlids urbans de Tarragona (Sirusa)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Resum Article 1

Des de mitjans dels anys 90, s'està desenvolupant un programa de vigilància ambiental per proporcionar informació sobre els nivells de PCDD/Fs i diversos metalls en mostres de sòls i de vegetació, recollides a les proximitats de la incineradora de residus sòlids urbans (IRSU) de Tarragona. No obstant això, la presència d'altres possibles fonts de contaminació a la zona, com ara el trànsit, els incendis forestals, indústries locals, etc., fa difícil determinar l'impacte real de la IRSU. Al 2007, es va produir un canvi en el programa de monitorització mitjançant la captació de mostres d'aire amb dispositius actius i passius. La mitjana de PCDD/Fs en les mostres de vegetació i de sòl va ser de 0.10 ng I-TEQ/kg pes sec (rang: 0.05-0.17 ng I-TEQ/kg ps) i 0.64 ng I-TEQ/kg ps (rang: 0.13-2.41 ng I-TEQ/kg ps), respectivament. Es va observar una reducció significativa de la concentració de PCDD/Fs en ambdós monitors respecte als nostres estudis previs. La mitjana de PCDD/Fs en mostres d'aire va ser 12.04 i 15.21 fg WHO-TEQ/m³ al 2007 i 2008, respectivament, suposant un augment no significatiu del 26%. Addicionalment, no es va observar un augment generalitzat dels nivells de metalls en mostres d'aire respecte a l'estudi basal. Les concentracions actuals de PCDD/Fs i metalls als voltants de la IRSU de Tarragona són relativament baixes en comparació amb altres zones sota la influència de les emissions de incineradores de residus urbans. Això indica que l'impacte ambiental de la IRSU de Tarragona no és significatiu. D'altra banda, la modificació del programa de vigilància ha demostrat ser adequat.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Article 1: “Modification of an environmental surveillance program to monitor PCDD/Fs and metals around a municipal solid waste incinerator.” Publicat a: Journal of Environmental Science and Health, Part A, 44:13,1343 — 1352 (2009)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Modification of an environmental surveillance program to monitor PCDD/Fs and metals around a municipal solid waste incinerator

LOLITA VILAVERT¹, MARTÍ NADAL¹, MONTSE MARI^{1,2}, MARTA SCHUHMACHER^{1,2}
and JOSÉ L. DOMINGO²

¹Laboratory of Toxicology and Environmental Health, School of Medicine, IISPV, “Rovira i Virgili” University, Reus, Catalonia, Spain

²Environmental Engineering Laboratory, ETSEQ, “Rovira i Virgili” University, Tarragona, Catalonia, Spain

Since the mid-90s, an environmental surveillance program has been on-going to provide information on the levels of PCDD/Fs and various metals in soil and vegetation samples collected in the vicinity of a municipal solid waste incinerator (MSWI) in Tarragona (Catalonia, Spain). However, the presence of other potential sources of pollution in the zone, such as traffic, forest fires, local industries, etc., makes hard to determine the impact concerning the MSWI. Therefore, in 2007 a change in the monitoring program was implemented by collecting additional ambient air samples through active and passive sampling devices. Mean PCDD/F levels in herbage and soil were 0.10 ng I-TEQ/kg dry weight (range: 0.05–0.17 ng I-TEQ/kg dw) and 0.64 ng I-TEQ/kg dw (range: 0.13–2.41 ng I-TEQ/kg dw), respectively. A significant reduction of the PCDD/F concentration in both monitors was observed with respect to our previous surveys. Air mean concentrations of PCDD/Fs were 12.04 and 15.21 fg WHO-TEQ/m³ in 2007 and 2008, respectively, meaning a non-significant increase of 26%. In addition, a generalized increase of environmental metal levels with respect to our baseline study was not observed. The current concentrations of PCDD/Fs and metals in the vicinity of the MSWI of Tarragona are relatively low in comparison with other areas under the influence of emissions from waste incinerators. This indicates that the environmental impact of the MSWI of Tarragona is not significant. Moreover, the modification of the surveillance program has proven to be successful.

Keywords: PCDD/Fs, metals, municipal solid waste incinerator, soil, vegetation, ambient air.

Introduction

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) are unintentional by-products of combustion processes of high toxicity and persistence.^[1] They are released by different natural and anthropogenic sources, including forest fires and traffic.^[2] Among them, waste incineration has been traditionally considered as one of the most significant sources of PCDD/F emissions.^[3,4] In order to reduce the environmental impact of municipal solid waste incinerators (MSWIs) regarding PCDD/Fs, a legislative effort has been made in recent years by restricting the emission levels to 0.1 ng I-TEQ/m³.^[5] It has resulted

in a dramatic decrease of the PCDD/F concentrations in the vicinity of incineration plants.^[6] Despite MSWIs have fallen out of the first position as releasers of PCDD/Fs,^[7] incinerators are still a cause of considerable concern for the public opinion. Moreover, MSWIs may potentially emit important amounts of metals contained in solid wastes, such as mercury (Hg), lead (Pb), copper (Cu), or chromium (Cr) among others. Exposure to some of these elements has been associated to a number of adverse health effects.^[8]

The MSWI of Tarragona (Catalonia, Spain) is operating since 1991. It has a capacity of 145,000 tones of waste per year, covering the needs of a population of approximately 350,000 inhabitants.^[9] This zone is characterized by a strong industrial presence, with a big oil refinery, a chlor-alkali plant, and a hazardous waste incinerator, among other chemical companies.^[10] In 1996, a wide surveillance program was initiated to provide information on the environmental impact of the facility, especially concerning to PCDD/Fs and metals.^[11] Soil and vegetation samples, as long- and short-term environmental

Address correspondence to Dr. José L. Domingo, Laboratory of Toxicology and Environmental Health, School of Medicine, IISPV, “Rovira i Virgili” University, Sant Llorenç 21, 43201 Reus, Catalonia, Spain; E-mail: joseluis.domingo@urv.cat or joseluis.domingo@urv.net

Received April 21, 2009.

monitors, respectively,^[12,13] were collected before (1996–1997) and after (1999) the implementation of new cleaning measurements.^[14,15] In 2002, a second wide survey was initiated. During a period of 4 years, soil and vegetation samples were periodically collected and analysis of the levels of metals and PCDD/Fs was performed. According to the results obtained, it was concluded that no significant health risks might be expected for the population living in the neighborhood of the facility due to stack emissions.^[16] However, an important increase of the PCDD/F levels in soils was detected. A detailed study of the results, especially those of the PCDD/F congener profiles, associated that rise of pollution with a forest fire occurred in the zone immediately before sampling [unpublished data], evidence of the incidence of other potential sources in the area. This reasserted the necessity to make a drift in the environmental surveillance program to discriminate the influence of the MSWI under evaluation with respect to these other sources in the same zone (i.e., traffic, forest fires and local industries).

In order to carry out a more accurate assessment of the environmental impact of the MSWI and the health risks for the population, a change in the monitoring program was implemented by collecting also ambient air samples. On one hand, the comparison of immission and emission levels should lead to an easier identification of the impact of the MSWI. On the other hand, a better estimation of the inhalation of PCDD/Fs and metals, which has been proved to be the most significant route of environmental exposure,^[17] could be done. Notwithstanding, collection of soil and vegetation samples was maintained in order to get a large database of temporal trends of pollution. In the present study, the first results of the improved environmental surveillance program are presented. The first objective was to determine the levels of PCDD/Fs and metals in vegetation, soil, and ambient air collected in 2007–2008 in the vicinity of the MSWI of Tarragona. A second objective was to establish the temporal trends in the concentrations of these micropollutants in soil and vegetation by comparing with the results of our previous surveys.

Materials and methods

Sampling

In June of 2007, vegetation and ambient air samples were collected in the vicinity of the MSWI of Tarragona. A wide description of the facility and the surrounding was previously reported.^[11,18,19] Eight sampling points were chosen from the 24 original sites on which data on PCDD/Fs and metals in soil and vegetation were available from the previous surveys. These 8 samples, considered as representative of the immediate zone, were collected at different distances (250, 500, 750, 1000, 1250, and 1500 m) and wind directions (NE, NW, SE and SW) from the facility (Fig. 1). Five hundred grams of vegetation (*Piptatherum paradoxum* L.) were

obtained by cutting the plants (height: 25 cm) at 4 cm above the ground. In turn, high-volume active sampling devices were used to collect ambient air samples. PCDD/Fs in gas and particle phases were separately trapped by passing air through a TE-1000-PUF sampler (Tisch Environmental, Cleves, OH, USA) equipped with quartz fiber filter (QFF) and polyurethane foam (PUF). On the other hand, PM₁₀-adsorbed metals in air were sampled with a TE-6070-DV device (Tisch Environmental, Cleves, OH, USA). The sampling volumes ranged between 540 and 968 m³, and between 1716–1803 m³ for PCDD/Fs and metals, respectively.

In June of 2008, surface soil and ambient air samples were again collected at the same 8 sampling points. Soil samples were taken from the upper 3 cm and stored in polyethylene bags. Once in the lab, soils were dried at room temperature and sieved through a 2 mm-mesh screen to get a homogenization of the particles size. Regarding to air, an alternative methodology based on passive sampling was carried out. PUF passive air samplers (PacWill Environmental, Stoney Creek, ON, Canada) were deployed for approximately 3 months. Applying a sampling rate of 2 m³/day,^[20] the total volume of air was estimated in 182 m³.

Analytical procedure

Pre-treatment of vegetation samples and QFFs was previously detailed.^[10,21] An amount of 0.5 g of herbage was digested with 5 mL of HNO₃ (65% Suprapur, E. Merck, Darmstadt, RFA) in Teflon bombs, while air filters were treated with a mixture of 2 mL of HNO₃ (65% Suprapur, E. Merck) and 3 mL of HF (37.5%, Panreac SA, Castellar del Vallès, Barcelona, Spain). Samples were left for 8 h at room temperature, and heated at 80°C for 8 additional hours. After cooling, the extracts were filtered and made up to 25 mL with ultrapure water. In turn, soils were treated in a Milestone Start D Microwave Digestion System for 10 min until reaching 165°C, and kept at this temperature for 20 min. The concentrations of As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Mn, Pb, Sb, Tl and V in air, herbage, and soil samples were determined by inductively coupled plasma spectrometry (ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000), with the exception of Cr, Ni and V in herbage, which were analyzed by atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization (AAS-GF, Varian spectrophotometer, Spectra A-30). For quality control/quality assurance (QA/QC), reference standards (Soil, Loamy clay, Resource Technology Corporation US, CRM 052), as well as duplicate samples, were analyzed to verify a good repeatability and precision of the method. Similarly, blanks were inserted every batch of 4 samples to avoid potential interferences. The ranges of the recovery percentages were 73–121%, 86–106% and 70–97% in vegetation, soil, and air, respectively.

Determination of PCDD/Fs was performed by high resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) according to the US EPA 1613 method. ¹³C₁₂-PCDD/Fs labeled extraction

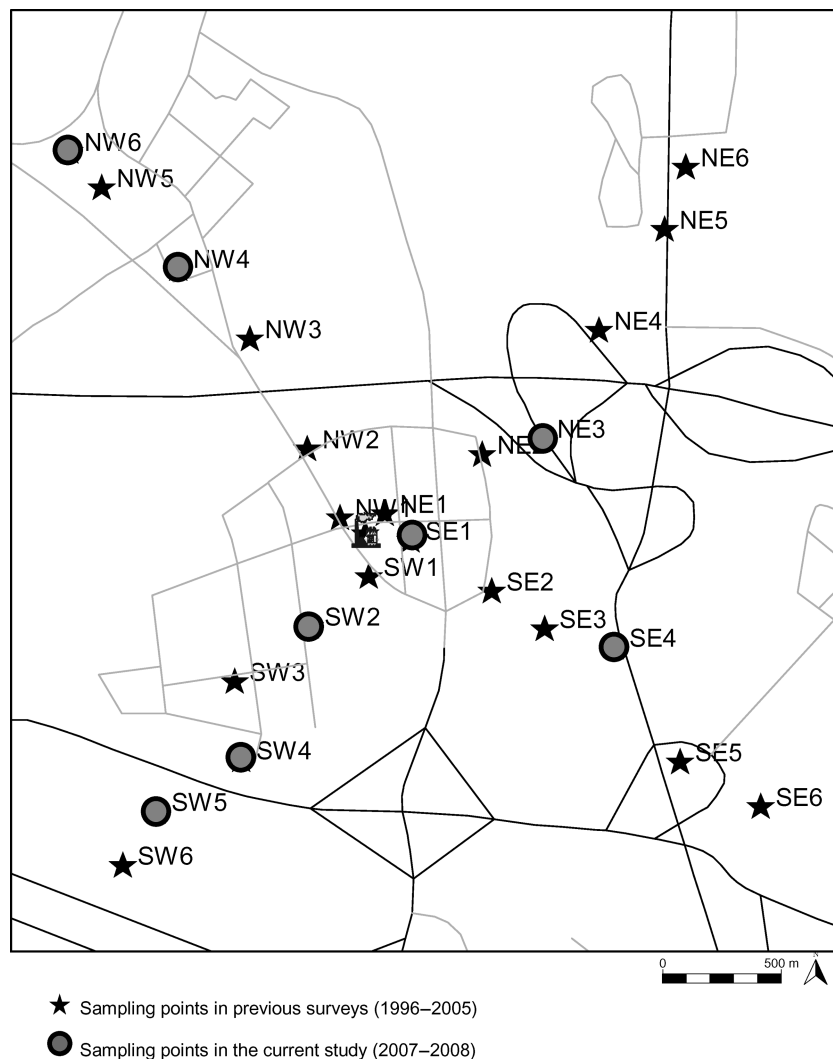


Fig. 1. Area of sampling.

standards were added to check the preparation process and evaluate potential losses. Target compounds were extracted by means of Accelerated Solvent Extraction (ASE) with toluene. Subsequently, a clean-up with adsorption chromatography on a mixed silica column and adsorption/fractionation on alumina was executed. Finally, the extracts were concentrated and injected onto an Agilent 6890 Capillary Gas Chromatograph equipped with a DB5-MS capillary column and coupled to a Waters Autospec Ultima High Resolution Mass Spectrometer, with selected ion recording at resolution of $>10,000$. Mean recovery percentages of $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs standards were 75%, 77% and 85% in vegetation, soil, and air, respectively.

Statistics

Data analyses were performed by using the SPSS 15.0 statistical software package. The Levene test was applied to analyze the equality of variances. ANOVA or Mann-Whitney

u-tests were subsequently executed depending on data followed a normal or non-normal distribution, respectively. A probability lower than 0.05 ($P < 0.05$) was considered as significant.

Results and discussion

The concentrations of PCDD/Fs in each individual sample of vegetation, soil and air collected in 2007 and 2008 in the surroundings of the MSWI of Tarragona are summarized in Table 1. The temporal variation with respect to our previous surveys is also shown. Mean and median concentrations, as well as standard deviation and ranges of PCDD/Fs in the 3 environmental monitors are presented in Table 2. In 2007, the mean PCDD/F level in herbage was 0.10 ng I-TEQ/kg dw (0.09 ng WHO-TEQ/kg dw), ranging from 0.05 to 0.17 ng I-TEQ/kg dw. A reduction of PCDD/F concentrations in herbage was observed with

Table 1. Concentrations of PCDD/Fs in herbage, soil and air samples collected in the surroundings of the MSWI of Tarragona (Catalonia, Spain) in 2007–2008, and temporal variation.

Samples	Distance (m)	Year			% Temporal variation	
		1999	2004	2007	1999–2007	2004–2007
Herbage ^a						
SE-1	250	0.21	0.15	0.16	–24	7
SW-2	500	0.06	0.13	0.09	50	–31
NE-3	750	0.10	0.25	0.10	0	–60
NW-4	1000	0.07	0.10	0.08	14	–20
SE-4	1000	0.08	0.11	0.06	–25	–45
SW-4	1000	0.05	0.23	0.05	0	–78
SW-5	1250	0.04	0.15	0.07	75	–53
NW-6	1500	0.07	0.09	0.12	71	33
Total TEQ		0.11 ^c	0.15 ^c	0.10	–9	–33*
Soil ^a		1999	2005	2008	1999–2008	2005–2008
SE-1	250	0.65	0.49	0.63	–3	29
SW-2	500	1.05	0.77	0.13	–88	–83
NE-3	750	4.89	1.86	0.28	–94	–85
NW-4	1000	0.95	0.75	0.31	–67	–59
SE-4	1000	1.62	15.61	0.13	–92	–99
SW-4	1000	1.45	0.74	0.34	–77	–54
SW-5	1250	2.09	0.50	2.41	15	382
NW-6	1500	0.90	0.72	0.86	–4	19
Total TEQ		1.20 ^c	6.01 ^c	0.64	–50*	–89*
Air ^b			2007	2008	2007–2008	
SE-1	250		32.53	10.96	–66	
SW-2	500		5.49	31.42	472	
NE-3	750		8.49	7.13	–16	
NW-4	1000		12.31	17.90	45	
SE-4	1000		19.92	20.62	4	
SW-4	1000		5.15	12.26	138	
SW-5	1250		8.48	7.61	–10	
NW-6	1500		3.93	13.76	250	
Total TEQ			12.04	15.21	26	

^aResults are expressed in ng I-TEQ/kg (dry weight).

^bResults are given in fg-WHO-TEQ/m³.

^cMean value of 24 samples.

Asterisks indicate significant differences at $P < 0.05$.

Table 2. Statistical data on PCDD/Fs in various environmental compartments in the vicinity of the MSWI of Tarragona (Catalonia, Spain).

Sample	Year	Stand.				
		Mean	Dev.	Median	Minimum	Maximum
Herbage	1999	0.11 ^a	0.05	0.14	0.11	0.29
	2004	0.15 ^b	0.06	0.14	0.09	0.25
	2007	0.10 ^a	0.04	0.09	0.05	0.17
Soil	1999	1.20 ^a	1.01	1.00	0.15	4.89
	2005	6.01 ^b	9.89	1.86	0.33	46.37
	2008	0.64 ^c	0.76	0.32	0.13	2.41
Air	2007	12.04	9.74	8.48	3.93	32.53
	2008	15.21	8.03	13.01	7.13	31.42

Values showing different superscripts (a,b,c) are significantly different at $P < 0.05$.

Concentrations in herbage and soil are expressed in ng I-TEQ/kg (dry weight). Air levels are given in fg WHO-TEQ/m³.

respect to the previous surveys, being significant between 2004 and 2007 (33%; $P < 0.05$). In the last evaluated period (2004–2007), the concentrations of PCDD/Fs decreased in 6 points, while they increased in only 2 locations. In contrast, between 1999 and 2007, an increase and a reduction of PCDD/F levels in vegetation was observed in 4 and 2 sampling points, respectively, while no differences were detected in the remaining 2 points.

In 2008, the mean concentration of PCDD/Fs in soil was 0.64 ng I-TEQ/kg dw, ranging from 0.13 to 2.41 ng I-TEQ/kg dw. It contrasts with the results obtained in the previous surveys. Significant reductions were noted when comparing the current PCDD/F levels in soil with those found in 1999 and 2005, which presented mean concentrations of 1.20 ng I-TEQ/kg dw ($P < 0.05$) and 6.01 ng I-TEQ/kg dw ($P < 0.05$), respectively. In fact, the concentrations decreased in 7 sampling points between 1999 and 2008, and in 5 locations between 2005 and 2008. With respect to air, mean concentrations of PCDD/Fs were 12.04 and 15.21 fg WHO-TEQ/m³ in 2007 and 2008, respectively, meaning a non-significant increase of 26%.

The PCDD/F congener profiles in soil, vegetation and ambient air samples collected in the surroundings of the MSWI of Tarragona are depicted in Fig. 2. The pattern of PCDD/F congeners in soil and vegetation, given in percentage, was very similar, independently on the sampling campaign. However, if PCDD/F congeners are shown as total concentrations, a notable and significant increase of OCDD and light furans can be noted in soils of the 2005 survey, when the concentrations of 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF and 1,2,3,4,7,8-HxCDF increased more than 10-fold with respect to the baseline study. This increase would be more related to other potential sources of PCDD/F emission rather than to the influence of the MSWI here evaluated. In fact, a few weeks before soil sampling, there was an important natural fire in the eastern section of the area under study. As a consequence of the fire, probably an important amount of PCDD/Fs was deposited in the zone.

It has been reported that the concentration of 2,3,7,8-TCDF and the contribution of this congener on total PCDD/Fs in environmental compartments significantly increase after a fire, when compared to unburned materials.^[22–24] The presence of the most volatile furans has been also positively associated with wood combustion.^[25] In order to get an easy visualization of the most impacted locations of pollution, a Principal Component Analysis (PCA) was applied to PCDD/F levels in soils around the MSWI of Tarragona obtained in 1999, 2005 and 2008 (Fig. 3). PCA is a frequently used methodology to reduce large amounts of data to a small number of Principal Components (PCs).^[26] PCA gave a 3-dimensional model, explaining 87.9% of the variance. PC1 (66.5% of the variance) was positively correlated with 2,3,7,8-TCDD, penta- and hexa-dioxins, as well as with 2,3,4,7,8-PeCDF, hexa- and hepta furans. PC2 (11.9% of the variance) was negatively

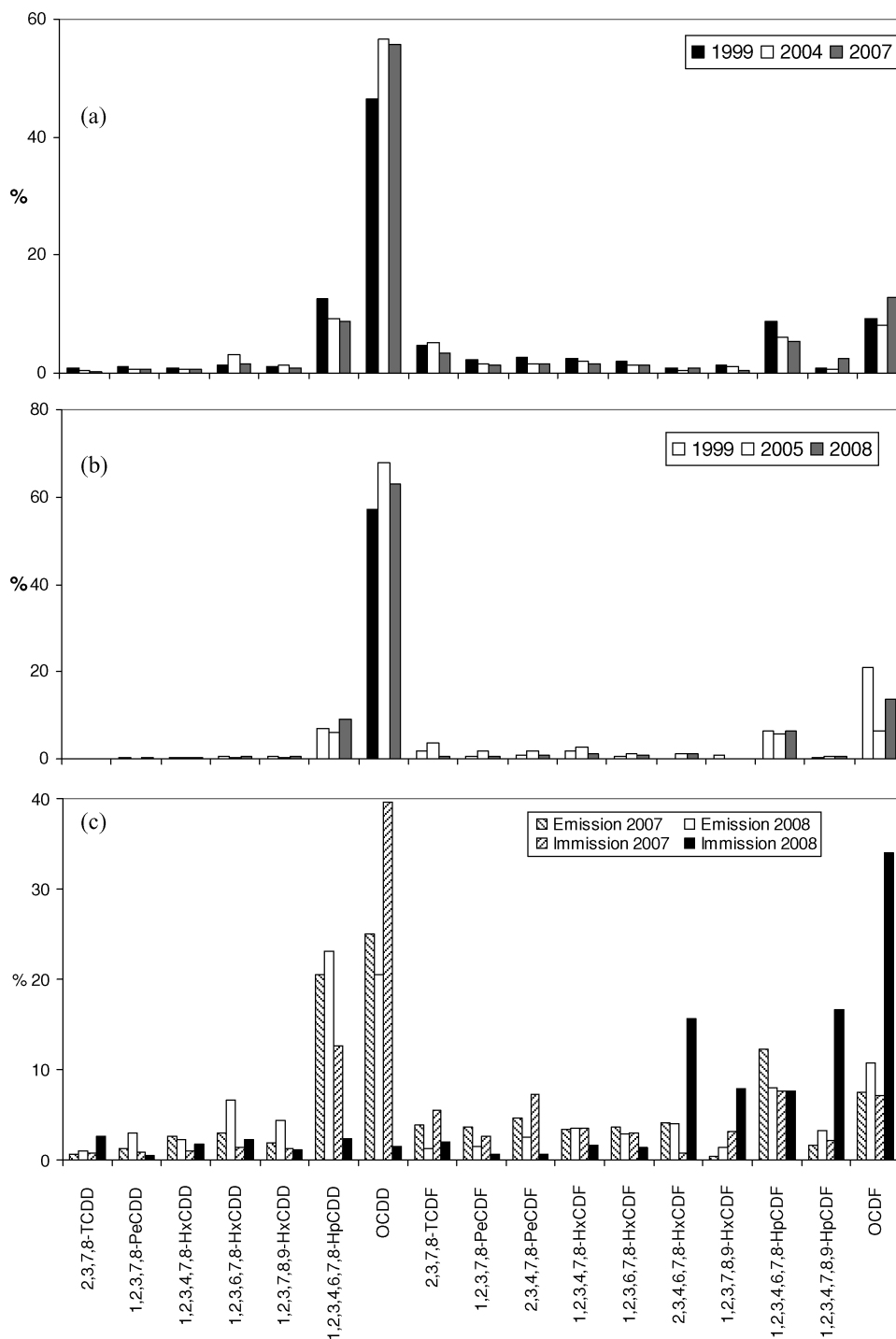


Fig. 2. PCDD/F congener profiles in (a) vegetation, (b) soil, and (c) emission and immission air samples collected in the surroundings of the MSWI of Tarragona (Catalonia, Spain).

correlated with 2,3,7,8-TCDF and 1,2,3,7,8-PeCDF. Finally, PC3 (9.5% of the variance) was correlated with the most chlorinated congeners (OCDD and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD). Samples from the baseline (1999) and current (2008) surveys, as well as most of the previous (2005) study, formed a single cluster. However, some soils collected in 2005 presented high PC values, mainly from the eastern

part of the area of study, where a natural fire occurred a few weeks before sampling.

The immission profile in 2007 and 2008 was compared with that of PCDD/Fs emitted by the facility (see Fig. 2c). The PCDD/F concentrations in the stack gas were reported to range 0.0013–0.0096 and 0.0033–0.0038 ng I-TEQ/Nm³ in 2007 and 2008, respectively. These values

Table 3. A summary of recent data concerning air concentrations of PCDD/Fs at different locations under the influence of emissions from waste incinerators.

Location	Assessed zone	Mean (Min-Max)	Units	Reference
Central Taiwan	MWI	(3.25–75.4)	fg I-TEQ/m ³	Chao et al. ^[37]
Hsinchu, Taiwan	Vicinity of a MSWI	(0.058–0.127)	pg TEQ/Nm ³	Cheng et al. ^[38]
Turkey	Hazardous waste incinerator	(0.050–0.075)	pg TEQ/m ³	Bakoglu et al. ^[39]
Northern Taiwan	MWI	(56–348)	fg I-TEQ/m ³	Chang et al. ^[40]
Central Taiwan	Around a MSWI	(140.9–209.9)	fg I-TEQ/m ³	Chao et al. ^[41]
Taiwan	MWIs	(0.08–3.01)	pg I-TEQ/m ³	Hu et al. ^[42]
Angers, France	Near a MSWI	65	fg I-TEQ/m ³	Glorennec et al. ^[43]
Korea	Around an industrial waste incinerator	(0.195–0.301)	pg I-TEQ/m ³	Kim et al. ^[44]
Taiwan	Around a MWI	0.24	pg I-TEQ/m ³	Lee et al. ^[45]
Hong Kong	Several sources of dioxins	0.069 (0.035–0.180)	pg I-TEQ/m ³	Tung et al. ^[46]
Bucheon, Korea	Around a MSWI	0.22–1.16	pg I-TEQ/m ³	Oh et al. ^[32]
Porto	Suburban	149	fg I-TEQ/m ³	Coutinho et al. ^[47]
Lisbon	Suburban	34		
Madeira	Rural/Forest	15		
Korea	Industrial incinerators	(0.347–0.606)	pg WHO-TEQ/Nm ³	Kim et al. ^[48]
St. Adrià del Besòs (Catalonia, Spain)	Around a MSWI	0.018 (0.010–0.024)	pg WHO-TEQ/m ³	Mari et al. ^[27]
	Background	0.012 (0.008–0.019)		
Taiwan	Around a MSWI	0.237	pg I-TEQ/Nm ³	Wang et al. ^[49]
Southern Taiwan	MSWI-1	0.090	pg I-TEQ/Nm ³	Wu et al. ^[50]
	MSWI-2	0.097		
Eastern China	Around a MSWI	(0.059–3.03)	pg I-TEQ/m ³	Xu et al. ^[51]
Tarragona, Spain	Around a MSWI	0.015 (0.007–0.031)	pg WHO-TEQ/m ³	Current study

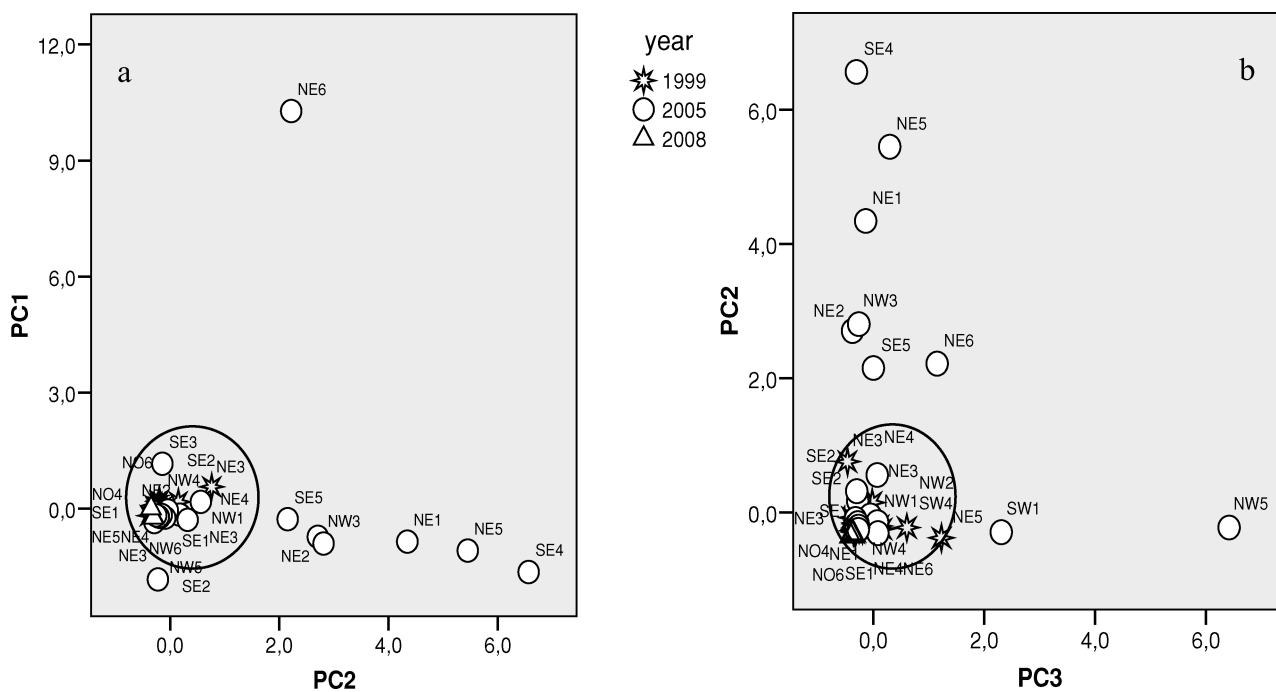


Fig. 3. Principal Component Analysis of PCDD/Fs in soil: (a) PC1 vs. PC2; (b) PC2 vs. PC3.

are far below the EU limit set at 0.1 ng I-TEQ/Nm³. The PCDD/F congener emission profile remained constant between 2007 and 2008, being OCDD and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD the most important contributors to the total emission of PCDD/Fs (23% and 21%, respectively). Similar findings were recently observed in another Catalan MSWI located in Barcelona.^[27] On the other hand, a great difference of the immission profile in ambient air was found, probably as a consequence of using different air sampling devices.

Active sampling (2007) seemed to increase the capture of high-chlorinated dioxins, while a higher percentage of weighted furans were adsorbed by means of passive methods. Anyhow, no remarkable differences in total TEQ values were observed when using active (2007) or passive sampling devices (2008). As a result of the need to monitor the environmental levels of the pollutants listed in the Stockholm Convention on POPs, in recent years the study of alternative passive methods has notably increased. Different approaches of the passive sampling theory have been developed. Nowadays, there are various commercially available methodologies such as semi-permeable membrane devices, XAD resin samplers and polymer-coated glass samplers.^[28] Among them, polyurethane foam (PUF) disks have become one of the most attractive techniques for POP monitoring, considering their low cost and simple manipulation.^[20] However, PUF calibration requires a previous calibration based on parallel active and passive samplings to calculate the uptake rates.^[29,30] Although PUF standardization methods have been mainly aimed at semi-volatile organic compounds (i.e., polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, etc.), these methods have also been optimized for PCDD/Fs in previous studies, where a value of 2 m³/day was estimated as a passive sampling rate of PCDD/Fs.^[20]

In recent years, a number of investigations have been carried out all over the world to state the environmental impact of waste management facilities. Table 3 summarizes the PCDD/F concentrations in ambient air around various waste incinerators from different regions and countries. In general terms, our current levels of airborne PCDD/Fs are at the lowest part of the range in comparison with other incineration plants. With respect to soil and vegetation, the levels of PCDD/Fs obtained in samples collected in the vicinity of Tarragona MSWI would also be low compared with those reported for other areas impacted by waste incinerators. For instance, Xu et al.^[31] recently found an average concentration of PCDD/Fs of 1.50 ng I-TEQ/kg (median: 1.17 ng I-TEQ/kg) in 33 agricultural soil samples in the vicinity of a MSWI in Eastern China, meaning a significant increase of 39% after one year. In contrast, higher PCDD/F levels were found in soil samples collected near a MSWI in Bucheon (Korea), with an average of 19.06 ng I-TEQ/kg.^[32] Regarding to vegetation, to compare the results of different studies may be sometimes rather com-

Table 4. Metal concentrations in vegetation and soil ($\mu\text{g/g}$), as well as in air samples (ng/m^3) collected in the surroundings of the MSWI of Tarragona (Catalonia, Spain) in 2007–2008.

	Stand.					
	Mean	Dev.	Median	Minimum	Maximum	LOD
Vegetation						
As	0.17	0.05	0.18	0.10	0.23	0.10
Be	nd	—	—	—	—	0.05
Cd	0.03	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03
Co	4.70	1.80	4.58	2.33	8.76	0.05
Cr	0.08	0.01	0.08	0.06	0.09	0.25
Cu	1.24	0.30	1.23	0.86	1.88	0.10
Hg	nd	—	—	—	—	0.05
Mn	25.10	11.72	24.75	8.69	51.45	5.00
Ni	1.10	0.77	0.93	0.27	2.31	0.10
Pb	0.79	0.57	0.58	0.20	1.91	0.03
Sb	nd	—	—	—	—	0.10
Tl	nd	—	—	—	—	0.03
V	0.86	0.40	0.79	0.38	1.44	0.10
Soil						
As	5.88	2.67	6.06	1.59	9.79	0.10
Be	0.55	0.21	0.60	0.22	0.82	0.05
Cd	0.22	0.11	0.21	0.11	0.46	0.03
Co	4.20	1.61	4.61	1.21	6.18	0.05
Cr	14.95	6.76	16.97	4.27	24.37	0.25
Cu	21.26	9.89	22.69	7.42	35.75	0.10
Hg	nd	—	—	—	—	0.10
Mn	229.10	93.50	259.50	54.50	336.70	0.05
Ni	8.07	4.44	8.35	2.45	14.93	0.10
Pb	17.20	7.95	18.81	4.93	26.31	0.03
Sb	0.14	0.02	0.13	0.13	0.16	0.10
Tl	0.17	0.06	0.17	0.08	0.24	0.03
V	27.03	13.10	29.13	3.20	45.64	1.00
Air						
As	0.49	0.22	0.54	0.20	0.78	0.02
Be	0.07	0.04	0.08	0.04	0.11	0.02
Cd	0.11	0.07	0.10	0.01	0.20	0.01
Co	0.26	0.12	0.28	0.08	0.46	0.02
Cr	5.62	4.35	3.52	0.78	11.26	0.08
Cu	69.55	25.29	71.46	35.88	111.47	0.02
Hg	nd	—	—	—	—	0.03
Mn	4.18	—	4.18	3.40	4.95	0.02
Ni	6.63	2.67	7.06	3.14	10.46	0.08
Pb	2.30	2.53	1.09	0.46	6.60	0.01
Sb	nd	—	—	—	—	0.02
Tl	0.02	—	0.02	0.01	0.02	0.01
V	12.17	4.19	13.69	5.40	16.61	0.16

nd: non-detected. LOD: Limit of detection.

plicated, since the kind of used vegetal monitor can be very variable. Therefore, the accumulation/deposition capacity may result in very different PCDD/F levels. Pine needles have been one of the most frequently utilized biomonitors for assessing contamination. As for basic comparison, PCDD/F concentrations in Scotch pine (*Pinus sylvestris* L.) needles in Poland ranged between 0.01 and 3.18 ng

Table 5. Temporal variations of a number of elements in vegetation and soil samples in the vicinity of the MSWI of Tarragona (Catalonia, Spain).

Vegetation	1999	2004	2007	% Temporal variation	
				1999–2007	2004–2007
As	0.13 ± 0.01	0.09 ± 0.04	0.17 ± 0.07	31	89**
Be	nd	nd	nd	—	—
Cd	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.02	nd	—	—
Co	na	na	4.70 ± 1.93	—	—
Cr	0.27 ± 0.15	nd	0.08 ± 0.01	-70***	—
Cu	na	na	1.24 ± 0.32	—	—
Hg	nd	nd	nd	—	—
Mn	36.20 ± 1.32	28.12 ± 13.57	25.10 ± 12.53	-31	-11
Ni	1.02 ± 0.65	0.40 ± 0.59	1.10 ± 0.82	8	175*
Pb	1.22 ± 0.92	0.48 ± 0.37	0.79 ± 0.61	-35	65
Sb	na	na	nd	—	—
Tl	nd	nd	nd	—	—
V	0.60 ± 0.34	0.39 ± 0.19	0.86 ± 0.42	43	121***
Soil	1999	2006	2008	1999–2008	2006–2008
As	5.56 ± 3.45	4.54 ± 1.33	5.88 ± 2.67	6	30
Be	0.33 ± 0.12	0.48 ± 0.17	0.55 ± 0.21	67	15
Cd	0.15 ± 0.06	0.14 ± 0.06	0.22 ± 0.11	47	57*
Co	na	3.99 ± 1.48	4.20 ± 1.61	—	5
Cr	11.30 ± 4.25	11.40 ± 2.64	14.90 ± 6.76	32	31
Cu	na	14.70 ± 7.02	21.30 ± 9.89	—	45
Hg	0.06 ± 0.02	nd	—	—	—
Mn	223.90 ± 72.10	187.90 ± 77.40	229.10 ± 93.50	2	22
Ni	8.75 ± 2.87	8.63 ± 1.79	8.07 ± 4.44	-8	-7
Pb	25.70 ± 21.40	20.30 ± 10.70	17.20 ± 7.95	-33	-15
Sb	na	nd	0.14 ± 0.02	—	—
Tl	0.06 ± 0.02	0.07 ± 0.03	0.17 ± 0.06	183*	143*
V	16.00 ± 4.20	13.40 ± 5.51	27.00 ± 13.10	69	101*

Concentrations in $\mu\text{g/g}$ (mean \pm standard deviation).

nd: non-detected. na: not analyzed.

Superscripts indicate significant differences at: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$; *** $P < 0.001$.

I-TEQ/kg dw.^[33] In Catalonia, substantially higher concentrations of PCDD/Fs were reported in the vicinity of a former MSWI located in Montcada i Reixac (Barcelona Province), where mean concentrations in 120 samples of soil and 120 of vegetation were found to be 3.49 and 1.81 ng I-TEQ/kg dw, respectively.^[34]

Metal concentrations in herbage and air samples collected in 2007, and soil samples obtained in 2008, near the MSWI of Tarragona are summarized in Table 4. Manganese showed the highest mean levels in herbage and soil (25.10 and 229.10 $\mu\text{g/g}$, respectively), while Cu presented the maximum concentration in ambient air (69.55 ng/m^3). In contrast, Hg was the only element with undetectable amounts in the 3 environmental monitors. Mercury has been detected at low concentrations in surface soil, even near MSWIs.^[35] Moreover, Be, Sb and Tl in vegetation, as well as Sb in air, presented a concentration below their respective detection limits. The elemental concentrations in vegetation and soils in the current (2007–2008) and previous surveys (1999 and 2004–2006), as well as the temporal

trends, are shown in Table 5. Between 2004 and 2007, a significant increase of As, Ni and V levels in vegetation was observed. However, in comparison with the baseline study (1999), none of the metals increased significantly, while mean Cr levels significantly diminished from 0.27 to 0.08 $\mu\text{g/g}$ ($P < 0.001$). With regard to soils, significant 1.5-, 2- and 3-fold increases were found for Cd, Tl and V, respectively ($P < 0.05$), when comparing with the concentrations of previous survey (2006). In fact, only Ni and Pb showed a decreased concentration. Anyhow, Tl was the only metal whose level significantly increased with respect to the background survey (1999). With respect to soil and vegetation, the current levels are comparatively low in comparison with other zones impacted by waste management facilities, from Spain or worldwide. Concerning air, Querol et al.^[36] recently published a comprehensive study on the levels of PM_{10} and metals in various stations air quality stations across Spain. Metal concentrations near the MSWI of Tarragona fell at the low part of the range.

In summary, the environmental concentrations found in the present survey in the vicinity of the MSWI of Tarragona are relatively low in comparison with those observed in areas impacted by urban and industrial sources, including waste incinerators. The study of the temporal trends of PCDD/Fs and metals in soil and vegetation did not show significant changes. In addition, airborne levels of PCDD/Fs did not significantly change between 2007 and 2008, with only a slight increase from 12.04 to 15.21 fg WHO-TEQ/m³. The modification of the surveillance program has proven to be successful since the amount of available information has been extended. The above results indicate that the environmental impact of the MSWI of Tarragona is not significant in terms of PCDD/Fs and metals.

Acknowledgment

Funding for this study was provided by SIRUSA, Tarragona, Catalonia, Spain.

References

- [1] Kulkarni, P.S.; Crespo, J.G.; Afonso, C.A.M. Dioxins sources and current remediation technologies — A review. *Environ. Int.* **2008**, *34*, 139–153.
- [2] Fiedler, H. Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment. *Chemosphere* **1996**, *32*, 55–64.
- [3] Alcock, R.E.; Sweetman, A.J.; Jones, K.C. A congener-specific PCDD/F emissions inventory for the UK: do current estimates account for the measured atmospheric burden? *Chemosphere* **2001**, *43*, 183–194.
- [4] Domingo, J.L.; Schuhmacher, M.; Meneses, M.; Granero, S.; Llobet, J.M.; De Kok, H.A.M. Monitoring dioxins and furans near an old municipal solid waste incinerator: Temporal variation in vegetation. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **1999**, *34*, 165–181.
- [5] OJEC Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste; Official Journal of the European Communities: 2000.
- [6] Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. Long-term study of environmental levels of dioxins and furans in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Environ. Int.* **2006**, *32*, 397–404.
- [7] US EPA. The inventory of sources and environmental releases of dioxin-like compounds in the United States: the year 2000 update.
- [8] Chang, L.W. *Toxicology of metals*. CRC Lewis Publishers: Boca Raton, FL 1996.
- [9] Vilavert, L.; Nadal, M.; Inza, I.; Figueras, M.J.; Domingo, J.L. Baseline levels of bioaerosols and VOCs around a municipal waste incinerator prior to the construction of a mechanical-biological treatment plant. *Waste Manage.* **2009**, *29*, 2454–2461.
- [10] Nadal, M.; Mari, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. Multi-compartmental environmental surveillance of a petrochemical area: Levels of micropollutants. *Environ. Int.* **2009**, *35*, 227–235.
- [11] Schuhmacher, M.; Domingo, J.L.; Llobet, J.M.; Müller, L.; Jager, J. Levels of PCDDs and PCDFs in grasses and weeds collected near a municipal solid waste incinerator. *Sci. Total Environ.* **1997**, *201*, 53–62.
- [12] Domingo, J.L.; Granero, S.; Schuhmacher, M. Assessment of the environmental impact of PCDD/Fs in the vicinity of a municipal waste incinerator: Congener profiles of PCDD/Fs in soil and vegetation samples. *J. Environ. Sci. Health Pt A* **2000**, *35*, 1195–1209.
- [13] Schuhmacher, M.; Domingo, J.L.; Xifro, A.; Granero, S.; Llobet, J.M.; De Kok, H.A.M. Presence of dioxins and furans in vegetation samples collected in the neighbourhood of a municipal solid waste incinerator. *J. Environ. Sci. Health Pt A* **1998**, *33*, 195–212.
- [14] Llobet, J.M.; Granero, S.; Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. Temporal variation in metal concentrations in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Toxicol. Environ. Chem.* **1999**, *71*, 63–73.
- [15] Schuhmacher, M.; Domingo, J.L.; Granero, S.; Llobet, J.M.; Eljarat, E.; Rivera, J. Soil monitoring in the vicinity of a municipal solid waste incinerator: Temporal variation of PCDD/Fs. *Chemosphere* **1999**, *39*, 419–429.
- [16] Mari, M.; Ferré-Huguet, N.; Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. Temporal trends in metal concentrations in soils and herbage collected near a municipal waste incinerator: Human health risks. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2007**, *13*, 457–472.
- [17] Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. Probabilistic human health risk of PCDD/F exposure: a socioeconomic assessment. *J. Environ. Monit.* **2004**, *6*, 926–931.
- [18] Schuhmacher, M.; Domingo, J.L.; Llobet, J.M.; Sünderhauf, W.; Müller, L. Temporal variation of PCDD/F concentrations in vegetation samples collected in the vicinity of a municipal waste incinerator (1996–1997). *Sci. Total Environ.* **1998**, *218*, 175–183.
- [19] Schuhmacher, M.; Granero, S.; Bellés, M.; Llobet, J.M.; Domingo, J.L. Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Toxicol. Environ. Chem.* **1996**, *56*, 119–132.
- [20] Mari, M.; Schuhmacher, M.; Feliubadaló, J.; Domingo, J.L. Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere* **2008**, *70*, 1637–1643.
- [21] Ferré-Huguet, N.; Nadal, M.; Mari, M.; Schuhmacher, M.; Borrajo, M.A.; Domingo, J.L. Monitoring metals near a hazardous waste incinerator. Temporal trend in soils and herbage. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2007**, *79*, 130–134.
- [22] Kim, E.J.; Oh, J.E.; Chang, Y.S. Effects of forest fire on the level and distribution of PCDD/Fs and PAHs in soil. *Sci. Total Environ.* **2003**, *311*, 177–189.
- [23] Martínez, M.; Díaz-Ferrero, J.; Martí, R.; Broto-Puig, F.; Comellas, L.; Rodríguez-Larena, M.C. Analysis of dioxin-like compounds in vegetation and soil samples burned in Catalan forest fires. Comparison with the corresponding unburned material. *Chemosphere* **2000**, *41*, 1927–1935.
- [24] Prange, J.A.; Gaus, C.; Weber, R.; Pöpke, O.; Müller, J.F. Assessing forest fire as a potential PCDD/F source in Queensland, Australia. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4325–4329.
- [25] Gullett, B.K.; Touati, A. PCDD/F emissions from forest fire simulations. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 803–813.
- [26] Falandysz, J.; Chudzynski, K.; Takekuma, M.; Yamamoto, T.; Noma, Y.; Hanari, N.; Yamashita, N. Multivariate analysis of identity of imported technical PCN formulation. *J. Environ. Sci. Health Pt A* **2008**, *43*, 1381–1390.
- [27] Mari, M.; Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in the ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain. *Chemosphere* **2008**, *73*, 990–998.
- [28] Klánová, J.; Kohoutek, J.; Hamplová, L.; Urbanová, P.; Holoubek, I. Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1. Performance assessment for seasonal and spatial variations. *Environ. Pollut.* **2006**, *144*, 393–405.
- [29] Hazrati, S.; Harrad, S. Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates. *Chemosphere* **2007**, *67*, 448–455.
- [30] Chaemfa, C.; Barber, J.L.; Gocht, T.; Harner, T.; Holoubek, I.; Klanova, J.; Jones, K.C. Field calibration of polyurethane foam

- (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides. *Environ. Pollut.* **2008**, *156*, 1290–1297.
- [31] Xu, M.X.; Yan, J.X.; Lu, S.Y.; Li, X.D.; Chen, T.; Ni, M.J.; Dai, H.F.; Wang, F.; Cen, K.F. Agricultural soil monitoring of PCDD/Fs in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Eastern China: Temporal variations and possible sources. *J. Hazard. Mat.* **2009**, *166*, 628–634.
- [32] Oh, J.E.; Choi, S.D.; Lee, S.J.; Chang, Y.S. Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels. *Chemosphere* **2006**, *64*, 579–587.
- [33] Bochentin, I.; Hanari, N.; Orlikowska, A.; Wyrzykowska, B.; Horii, Y.; Yamashita, N.; Falandysz, J. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and -furans (PCDFs) in pine needles of Poland. *J. Environ. Sci. Health, Pt A*, **2007**, *42*, 1969–1978.
- [34] Schuhmacher, M.; Jones, K.C.; Domingo, J.L. Air-vegetation transfer of PCDD/PCDFs: An assessment of field data and implications for modeling. *Environ. Pollut.* **2006**, *142*, 143–150.
- [35] Muenhor, D.; Satayavivad, J.; Limpaseni, W.; Parkpian, P.; Delaune, R.D.; Gambrell, R.P.; Jugsujinda, A. Mercury contamination and potential impacts from municipal waste incinerator on Samui Island, Thailand. *J. Environ. Sci. Health Pt A* **2009**, *44*, 376–387.
- [36] Querol, X.; Alastuey, A.; Moreno, T.; Viana, M.M.; Castillo, S.; Pey, J.; Rodríguez, S.; Artiñano, B.; Salvador, P.; Sánchez, M.; García Dos Santos, S.; Herce Garraleta, M.D.; Fernandez-Patier, R.; Moreno-Grau, S.; Negral, L.; Minguillón, M.C.; Monfort, E.; Sanz, M.J.; Palomo-Marín, R.; Pinilla-Gil, E.; Cuevas, E.; de la Rosa, J.; Sánchez de la Campa, A. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 3964–3979.
- [37] Chao, M.R.; Hu, C.W.; Ma, H.W.; Chang-Chien, G.P.; Lee, W.J.; Chang, L.W.; Wu, K.Y. Size distribution of particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of a municipal incinerator. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 4945–4954.
- [38] Cheng, P.S.; Hsu, M.S.; Ma, E.; Chou, U.; Ling, Y.C. Levels of PCDD/Fs in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu. *Chemosphere* **2003**, *52*, 1389–1396.
- [39] Bakoglu, M.; Karademir, A.; Ayberk, S. An evaluation of the occupational health risks to workers in a hazardous waste incinerator. *J. Occup. Health* **2004**, *46*, 156–164.
- [40] Chang, M.B.; Chi, K.H.; Chang, S.H.; Chen, Y.W. Measurement of PCDD/F congener distributions in MWI stack gas and ambient air in northern Taiwan. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 2535–2544.
- [41] Chao, M.R.; Hu, C.W.; Chen, Y.L.; Chang-Chien, G.P.; Lee, W.J.; Chang, L.W.; Lee, W.S.; Wu, K.Y. Approaching gas-particle partitioning equilibrium of atmospheric PCDD/Fs with increasing distance from an incinerator: Measurements and observations on modeling. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 1501–1510.
- [42] Hu, S.W.; ChangChien, G.P.; Chan, C.C. PCDD/Fs levels in indoor environments and blood of workers of three municipal waste incinerators in Taiwan. *Chemosphere* **2004**, *55*, 611–620.
- [43] Glorennec, P.; Zmirou, D.; Bard, D. Public health benefits of compliance with current E.U. emissions standards for municipal waste incinerators: A health risk assessment with the CalTox multimedia exposure model. *Environ. Int.* **2005**, *31*, 693–701.
- [44] Kim, B.H.; Lee, S.J.; Mun, S.J.; Chang, Y.S. A case study of dioxin monitoring in and around an industrial waste incinerator in Korea. *Chemosphere* **2005**, *58*, 1589–1599.
- [45] Lee, R.G.M.; Coleman, P.; Jones, J.L.; Jones, K.C.; Lohmann, R. Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the domestic burning of coal and wood in the U.K. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1436–1447.
- [46] Tung, J.W.T.; Jian, Z.Y.; Lau, A.K.H.; Louie, P.K.K. Abundance and sources of ambient dioxins in Hong Kong: A review of dioxin measurements from 1997 to 2001. *Chemosphere* **2005**, *59*, 1387–1398.
- [47] Coutinho, M.; Pereira, M.; Borrego, C. Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. *Chemosphere* **2007**, *67*, 1715–1721.
- [48] Kim, D.G.; Min, Y.K.; Jeong, J.Y.; Kim, G.H.; Kim, J.Y.; Son, C.S.; Lee, D.H. Ambient air monitoring of PCDD/Fs and co-PCBs in Gyeonggi-do, Korea. *Chemosphere* **2007**, *67*, 1722–1727.
- [49] Wang, J.B.; Wang, M.S.; Wu, E.M.Y.; Chang-Chien, G.P.; Lai, Y.C. Approaches adopted to assess environmental impacts of PCDD/F emissions from a municipal solid waste incinerator. *J. Hazard. Mat.* **2008**, *152*, 968–975.
- [50] Wu, Y.L.; Lin, L.F.; Hsieh, L.T.; Wang, L.C.; Chang-Chien, G.P. Atmospheric dry deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the vicinity of municipal solid waste incinerators. *J. Hazard. Mat.* **2009**, *162*, 521–529.
- [51] Xu, M.X.; Yan, J.H.; Lu, S.Y.; Li, X.D.; Chen, T.; Ni, M.J.; Dai, H.F.; Wang, F.; Cen, K.F. Concentrations, profiles, and sources of atmospheric PCDD/Fs near a municipal solid waste incinerator in Eastern China. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1023–1029.

Discussió Article 1

El manganès va ser el metall que va presentar les concentracions més elevades, tant en mostres de vegetació com de sòls (25.10 i 229.10 µg/g, respectivament), mentre que per a les mostres d'aire, va ser el Cu, l'element que va presentar la concentració major amb un valor de 69.55 ng/m³. Per altra banda, el Hg ha estat l'únic element que ha presentat valors no detectats per als tres monitors ambientals.

Entre els anys 2004 i 2007, es va observar un augment significatiu dels nivells d'As, Ni i V en herbes. No obstant això, comparant amb l'estudi de referència (1999), no es va notar cap augment estadísticament significatiu, mentre que el Cr va presentar una disminució estadísticament significativa ($p < 0.001$).

Les concentracions de metalls en sòls es van trobar entre valors no detectats, pel Hg, i 336.7 µg/g, pel Mn. En general, els diferents metalls determinats presentaren nivells similars als de les campanyes de monitorització anteriors, tot i que s'observaren algunes fluctuacions. Respecte l'estudi blanc, es va produir una disminució en els nivells de Mn, Ni i Pb i un augment dels nivells d'As, Be, Cd, Cr, Tl i V, sent només significatiu l'augment del Tl ($p < 0.05$). Entre els anys 2006 i 2008 s'observà una disminució dels nivells de Mn, Ni i Pb, i un augment per a la resta de metalls, sent estadísticament significatiu només en el Cd.

Els nivells de metalls en les partícules PM₁₀ es van trobar entre el no detectat per Hg i Sb i 111.47 ng/m³, pel Cu. No es van observar diferències remarcables entre les diferents direccions i distàncies encara que les concentracions d'alguns metalls (Co, Ni i V) van ser lleument inferiors en els punts més allunyats.

Les concentracions de PCDD/Fs en vegetació, van ser relativament baixes, amb una mitjana de 0.09 ng OMS-TEQ/kg (p.s.). S'observà una reducció estadísticament significativa del 33% comparat amb l'estudi previ (2004). I una reducció del 9% respecte l'estudi basal (1999).

Respecte a les dioxines i furans en sòls, les concentracions es van trobar entre un rang de 0.13 a 2.41 ng I-TEQ/kg, amb una mitjana de 0.64 ng I-TEQ/kg (p.s.). S'observà un

descens significatiu de les concentracions de PCDD/Fs, tant respecte a l'estudi anterior (2005), del 50 %, com també respecte l'estudi del 1999, del 89%.

Els nivells de dioxines en aire van estar compresos entre 5.1 i 32.5 fg OMS-TEQ/m³, i 7.13 i 31.42 fg OMS-TEQ/ m³, per les mostres recollides en captadors actius i passius, respectivament. Aquests resultats indiquen que els nivells de PCDD/Fs en aire no varen variar gaire sent similars entre els dos estudis.

D'acord amb els resultats obtinguts de metalls i dioxines en herbes, sòls i aire, es continua percebent que la planta incineradora no té un impacte significatiu sobre la zona sota influència directa de les seves emissions de metalls i dioxines. Les concentracions se segueixen trobant per sota dels valors obtinguts en altres estudis realitzats en zones properes a incineradores, tant de residus urbans com industrials.

Resum Article 2

Els actuals programes de gestió de residus estan destinats a desenvolupar noves tecnologies alternatives de tractament com ara el tractament mecànic-biològic (TMB) i les plantes de compostatge. No obstant això, hi ha un alta incertesa sobre els riscos químics i microbiològics per a la salut humana que poden produir aquests compostos, tant als treballadors d'aquestes instal·lacions, com a la població que viu als voltants. S'està estudiant la possibilitat que es construeixi una nova planta de tractament mecànic-biològic (TMB) adjacent a la planta incineradora de residus sòlids urbans (IRSU) de Tarragona. Per tal d'avaluar el seu impacte potencial i per diferenciar els efectes de la IRSU dels de la planta de TMB quan aquesta estigui operativa, es va iniciar un estudi preoperacional per a la determinació de les concentracions de 19 compostos orgànics volàtils (COVs) i diversos bioaerosols (bacteris totals, bacteris gram negatiu, fongs i *Aspergillus fumigatus*) en mostres d'aire de les rodalies de la IRSU. Els resultats van indicar que les concentracions actuals de bioaerosols (rangs: 382-3882, 18-790, 44-926, i $<1-7$ ufc/m³ per a fongs a 25°C, fongs a 37°C, bacteris totals i bacteris gram negatiu, respectivament) i compostos orgànics volàtils (0.9-121.2 µg/m³) són molt baixes en comparació amb els nivells reportats en ambients interiors i a l'aire lliure en plantes de compostatge i de TMB, així com en zones urbanes i industrials. Amb l'excepció dels bacteris totals, no es van observar correlacions entre les concentracions ambientals dels agents biològics i la direcció/distància a la planta. No obstant això, els bacteris totals van presentar nivells significativament més elevats en la direcció preferent del vent. D'altra banda, es va detectar un augment no significatiu de COVs en els llocs més propers de la incineradora, la qual cosa significa que la IRSU podria tenir un impacte molt petit en l'ambient.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Article 2: “Baseline levels of bioaerosols and volatile organic compounds around a municipal waste incinerator prior to the construction of a mechanical-biological treatment plant.” Publicat a: Waste Management 29: 2454–2461 (2009)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman



Baseline levels of bioaerosols and volatile organic compounds around a municipal waste incinerator prior to the construction of a mechanical-biological treatment plant

Lolita Vilavert^a, Martí Nadal^a, Isabel Inza^b, María J. Figueras^b, José L. Domingo^{a,*}

^a *Laboratory of Toxicology and Environmental Health, School of Medicine, "Rovira i Virgili" University, Sant Llorenç 21, 43201 Reus, Catalonia, Spain*

^b *Unit of Microbiology, School of Medicine, "Rovira i Virgili" University, Sant Llorenç 21, 43201 Reus, Catalonia, Spain*

ARTICLE INFO

Article history:

Accepted 5 March 2009

Available online 5 April 2009

ABSTRACT

New waste management programs are currently aimed at developing alternative treatment technologies such as mechanical–biological treatment (MBT) and composting plants. However, there is still a high uncertainty concerning the chemical and microbiological risks for human health, not only for workers of these facilities, but also for the population living in the neighborhood. A new MBT plant is planned to be constructed adjacently to a municipal solid waste incinerator (MSWI) in Tarragona (Catalonia, Spain). In order to evaluate its potential impact and to differentiate the impacts of MSWI from those of the MBT when the latter is operative, a pre-operational survey was initiated by determining the concentrations of 20 volatile organic compounds (VOCs) and bioaerosols (total bacteria, Gram-negative bacteria, fungi and *Aspergillus fumigatus*) in airborne samples around the MSWI. The results indicated that the current concentrations of bioaerosols (ranges: 382–3882, 18–790, 44–926, and <1–7 CFU/m³ for fungi at 25 °C, fungi at 37 °C, total bacteria, and Gram-negative bacteria, respectively) and VOCs (ranging from 0.9 to 121.2 µg/m³) are very low in comparison to reported levels in indoor and outdoor air in composting and MBT plants, as well in urban and industrial zones. With the exception of total bacteria, no correlations were observed between the environmental concentrations of biological agents and the direction/distance from the facility. However, total bacteria presented significantly higher levels downwind. Moreover, a non-significant increase of VOCs was detected in sites closer to the incinerator, which means that the MSWI could have a very minor impact on the surrounding environment.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Because of its increasing production tendency, the disposal of waste has become one of the most crucial problems in modern societies. Until recent years, landfilling was used as the prominent technique for waste management. Because it is probably the most economic route of solid waste disposal (El-Fadel and Massoud, 2000), landfilling is still the predominant treatment option for the EU's municipal waste (Mazzanti and Zoboli, 2008). However, the lack of recovery of materials and/or energy in waste landfills, together with the potential health risks associated to waste disposal, emission of greenhouse gases and leachate (El-Fadel et al., 1997), has led to consider other options. Among these, waste incineration, and specially waste-to-energy, has become a serious option in developed countries. It presents numerous advantages, such as energy recovery and volume minimization. However, pub-

lic controversy is frequent at those locations where municipal solid waste incinerators (MSWI) are operating or planned. These facilities have been associated to emissions of toxic chemicals, such as polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and heavy metals (Domingo, 2002; Schuhmacher and Domingo, 2006), among others.

The public concern on waste incineration, as well as the importance of developing sustainable waste strategies, including the reuse and recycle of materials, has given place to a shift in waste management programs. As a consequence, some experts have pointed out that other waste treatment technologies, such as mechanical–biological treatment (MBT), anaerobic digestions, and composting might be paramount for achieving sustainable development (Sykes et al., 2007).

MBT seems to be a suitable alternative to reduce the organic fraction of municipal solid waste (MSW), prior to landfilling or incineration (de Araújo Morais et al., 2008). In addition, the emission of greenhouse gases during MBT processes is minor (Amlinger et al., 2008; van Praagh et al., 2009). In fact, the bio-mechanical treatment of MSW is an increasing option in the European Union,

* Corresponding author. Tel.: +34 977 759 380; fax: +34 977 759 322.
E-mail address: joseluis.domingo@urv.cat (J.L. Domingo).

as well as in some developing countries of South America (Rada et al., 2005; Bezama et al., 2007; Pan and Voulvoulis, 2007). On the other hand, the composting of organic waste has been demonstrated to be an efficient way to reduce the material to be disposed/incinerated. In turn, compost may be potentially used in various agricultural applications (Hargreaves et al., 2008). Unfortunately, adverse health effects have been detected in individuals working in composting and MBT plants (Domingo and Nadal, 2009), making evident the potential human health risks. Apart from the evident occupational exposure, people living in the vicinity of such facilities may be potentially exposed to relatively high concentrations of airborne volatile organic compounds (VOCs) and microorganisms, due to the atmospheric dispersion of particulates (Déportes et al., 1995). In addition, both composting and MBT plants can result in significant odor releases, which may be of nuisance to the population surrounding the facilities (Canovai et al., 2004; Sironi et al., 2006).

The MSWI of Tarragona (Catalonia, Spain) has an annual capacity of 145,000 tones of waste, serving a total population of 350,000 inhabitants. Since 1995, a wide surveillance program has been carried out in order to get overall information on the environmental impact of the facility. This program was aimed at determining the PCDD/F and metal levels in soil and vegetation samples, as well as to assess the human health risks associated to exposure to those pollutants (Domingo et al., 2001; Mari et al., 2007). Recently, active and passive sampling devices were additionally used to measure PCDD/Fs and metals in air (Mari et al., 2008). The current waste management planning program of the Catalan government is enforced in implementing new pre-treatment processes to reduce the amount of waste to be incinerated, and to optimize the incineration process. Specifically, a modern MBT plant, with a treatment capacity of 185,000 tones/year, has been planned to be constructed adjacent to the MSWI of Tarragona. Due to the concern of the local population, as well as governmental regulators, a pre-operational survey focused on measuring the chemical and microbiological pollution was conducted in order to get baseline data for the evaluation of the planned facility.

The purpose of the present study was to analyze the environmental concentrations of VOCs and bioaerosols (bacteria and fungi) in the vicinity of the MSWI of Tarragona. It is expected that the current levels can be used as reference values to assess the impact of the MBT after it begins to operate.

2. Materials and methods

2.1. Sampling and analysis

In November–December 2007, air samples were collected in the surroundings of the MSWI in Tarragona (Catalonia, NE Spain). Sixteen sampling points, situated at 4 different distances (300, 600, 900 and 1200 m) in 4 different directions from the facility (NW, NE, SW, and SE) were selected. Additionally, 4 samples were collected as reference (background) samples around the cities of Tarragona and Reus, as well as the villages of Constantí and Vilaplana (at a distance of 2.8, 9.6, 1.7 and 19.1 km from the MSWI, respectively). The locations of the sampling points are depicted in Fig. 1. To minimize the impacts of meteorological conditions (temperature, solar radiation, etc.) on the sampling, samples were collected as quickly as possible from all the locations. Thus, weather conditions could be assumed to be “stable” during the sampling window (typically hours).

Given the expected high variability of microbial concentrations, 5 replicate air samples were collected at each point in order to determine the average levels of microorganisms. The following bioaerosols were determined: total bacteria and fungi as general

indicators, Gram-negative bacteria as indicators of opportunistic pathogens, and *Aspergillus fumigatus* (*A. fumigatus*) as fungus which may mean a potentially remarkable human health risk. Sampling was carried out by means of a Sampl'Air Lite device (AES Laboratoires, Bruz, France), with an air-flow rate set at 100 L/min. Sampling time was 3 min for Gram-negative bacteria, and 1 min for the remaining agents. Triptic Soy Agar (TSA) and MacConkey culture media were used to determine the levels of total and Gram-negative bacteria, respectively. In turn, the fungal growth was assessed on a PDA (Potato Dextrose Agar) culture medium. After collection, samples were incubated for 48 h at 37 °C for the analyses of total bacteria, and 24 h for the determination of Gram-negative bacteria. PDA was incubated at 25 °C and 37 °C for 5–7 days for the determination of fungi at environmental and body temperatures, respectively (Piecková and Kunová, 2002; Falvey and Streifel, 2007). This procedure differentiates the total number of fungi present in the environment (25 °C) and the amount of fungal agents which could potentially affect the human health (37 °C). Microbiological results were expressed as the total number of Colony-Forming Units (CFU) per m³ of air. In 2 of each of the 5 fungi samples, a detailed study on the number of colonies of *A. fumigatus* was performed. If the total number of colonies exceeded 200 in a Petri dish, results were expressed, according to the ISO 8199:2005 standard, as too numerous to count, and were not included in the statistical analysis. However, none of the samples showed a value above that threshold.

On the other hand, the levels of the following VOCs were determined: benzene, toluene, *m,p*-xylene, *o*-xylene, styrene, naphthalene, methylene chloride, 1,2-dichloroethane, chloroform, trichloroethylene, tetrachloroethylene, 1,3-butadiene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, ethylbenzene, *p*-isopropyltoluene, *n*-propylbenzene, isopropylbenzene, and formaldehyde. An AMBCPV device (Ambiental d'Enginyeria i Assessorament, Esparreguera, Spain) was used to sample air for the subsequent analysis of VOCs. Samples were collected by passing air through ORBO-32 activated carbon tubes (Supelco, Bellefonte, PA, USA), in which all compounds, with the exception of formaldehyde, were trapped. In turn, formaldehyde retention was done by using a 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) coated silica gel tube (ORBO-DNPH, Supelco, Bellefonte, PA, USA). Total volumes of air were approximately 150 L for most VOCs, and 40 L for formaldehyde.

Samples were rapidly transferred to the lab, where they were kept at 4 °C until analysis. The target compounds, excepting formaldehyde, were extracted by liquid desorption with 1–3 mL of carbon disulphide for at least 60 min. Analysis was carried out by using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS) equipped with a Rtx-1 fused-silica capillary column (30 m × 0.32 mm × 1.5 µm). The oven temperature started at 40 °C, and kept for 1 min. Then, it was raised at 14.9 °C/min up to 220 °C, where a new ramp of 40 °C/min was initiated until 320 °C. Helium was used as carrier gas. Formaldehyde was desorbed from tubes with 2 mL of acetonitrile in an ultrasonic bath for 30 min. The analysis was done by high pressure liquid chromatography with UV detection (HPLC-UV), using a C-18 column (5 µm, 200 cm × 4.6 mm). The initial mobile phase was acetonitrile:water (50:50). The gradient program for acetonitrile, given as time-concentration percentage, was the following: min. 0.1–50%, min. 5–50%, min. 20–80%, min. 25–100%, min. 48–50%, min. 52–stop. The calibration was done by using reference standard solutions of VOCs in CS₂ and DNPH derivatives of aliphatic aldehydes in acetonitrile for the determination of VOCs and formaldehyde, respectively. Conventional procedures of quality assurance/quality control (QA/QC) were applied. Blank, replicate, and reference samples were analyzed in every batch of samples, showing a good repeatability for the method. Detection limits differed

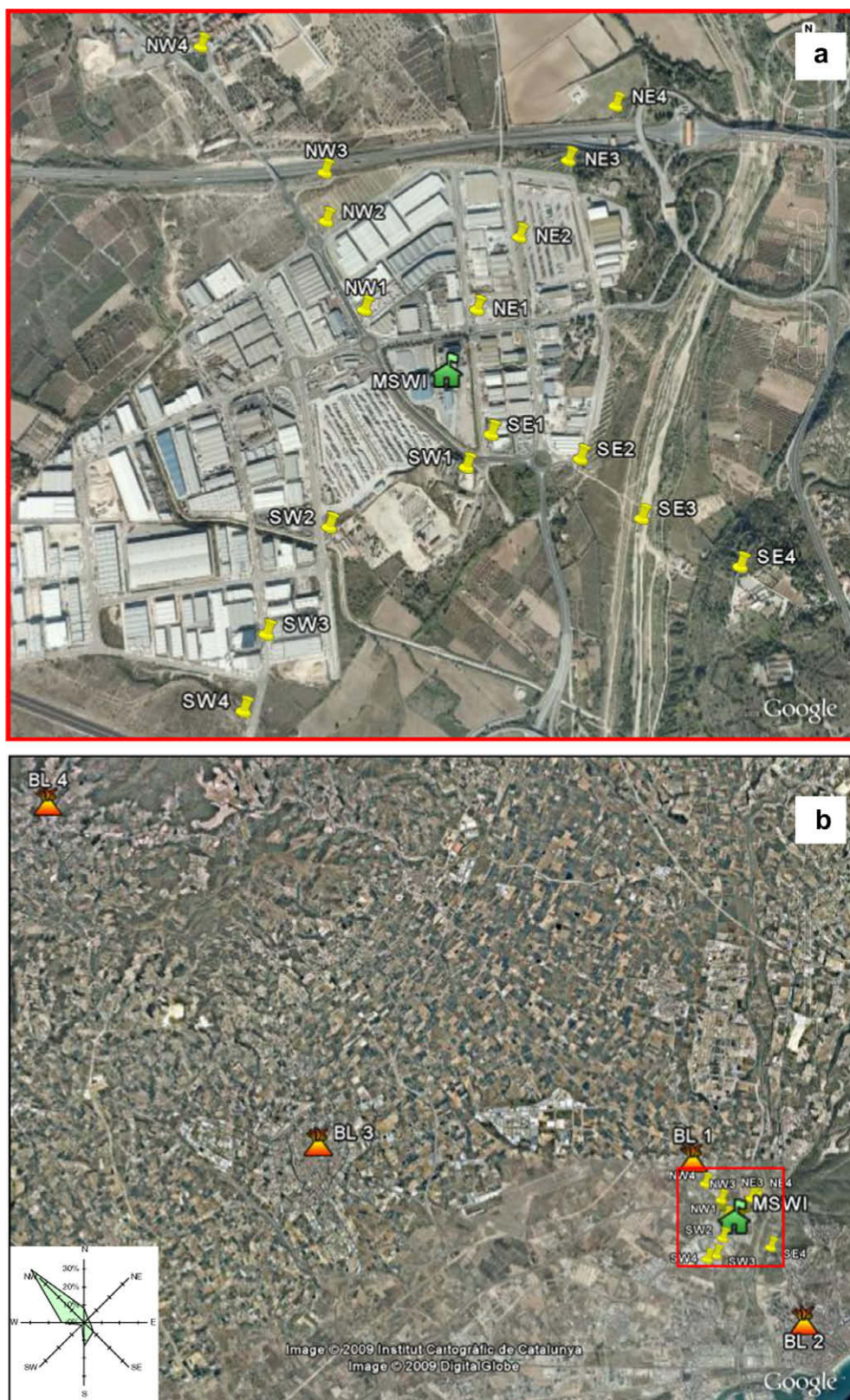


Fig. 1. Distribution of 16 sampling points around the MSWI of Tarragona (a) and 4 background sites, as well as wind rose (b).

according to each specific VOC, ranging from 0.1 and 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. These were determined as three times the signal to noise ratio. As an additional measure of QA/QC, the analytical laboratory regularly participates in intercomparison exercises.

2.2. Statistics

Data analyses were performed by using the SPSS 15.0 statistical software package. The Levene test was applied to analyze the

equality of variances. Because data followed a normal distribution, an ANOVA test was subsequently carried out. A probability of 0.05 or lower ($p < 0.05$) was considered as statistically significant.

3. Results and discussion

3.1. Microbiological concentrations

The mean concentration of airborne microorganisms in each sampling site is summarized in Table 1. Fungi, cultivated at 25 °C and 37 °C, were the microbial agents presenting the highest levels, with ranges between 382 and 3882 CFU/m³, and between 18 and 790 CFU/m³, respectively. Similar median concentrations of fungal communities incubated at 25 °C were observed near the MSWI in comparison to the background area at both temperatures (1673 vs. 1438 CFU/m³). In contrast, an important difference in the levels of fungi at 37 °C was noted (236 vs. 119 CFU/m³). Moreover, for those samples cultivated at 37 °C (median: 8 CFU/m³; maximum: 25 CFU/m³), higher levels of *A. fumigatus* were clearly (although non-significantly) observed in the background area with respect to the sampling sites surrounding the plant. Total bacteria concentrations ranged between 44 and 926 CFU/m³, while those of Gram-negative bacteria were found to range from undetected to 7 CFU/m³. Both, total and Gram-negative bacteria, showed similar levels independently on the sampling area (112 vs. 107 CFU/m³ and 3 vs. 2 CFU/m³, respectively).

In order to study any spatial pollution pattern, a study of the microbial concentrations in ambient air according to the wind directions and distances to the MSWI was carried out (Table 2). In general terms, no significant correlations between the levels of fungi and bacteria in ambient air and the distance from the facility were observed. In addition, no wind prevalence was noted when analyzing the concentrations of bioaerosols in relation to the wind direction. However, significantly higher concentrations of total bacteria were found at SW direction, in comparison to NW and background values. The highest levels of total bacteria were observed in SW (downwind) samples closest to the MSWI (926 and 380 CFU/m³ at SW1 and SW2, respectively). That means that the collection and transport of waste in the incinerator might have a very minor impact on the surrounding environment in terms of microbiological contamination.

Waste management plants are considered as facilities with potentially very high concentrations of microbiological agents such as bacteria, fungi, protozoa and/or endotoxins produced by them (Tolvanen et al., 2005; Tolvanen and Hänninen, 2005, 2006). Some of these agents may lead to occupational exposure, especially for workers of composting plants of the MSW organic fraction (Domingo and Nadal, 2009). Concentrations of up to 10⁵ CFU/m³ have been observed on sampling sites within composting facilities (Fischer et al., 2008). Hryhorczuk et al. (2001) found important levels of bioaerosols (including total, Gram-positive and Gram-negative bacteria, as well as total and *Aspergillus* spores) in indoor air of a suburban yard-waste composting facility in northern Illinois, USA. Moreover, with the exception of fungi, outdoor levels were lower than on-site concentrations, while a clear reduction of the environmental values of microbial agents was registered during non-activity periods. The median off-site concentrations of fungi, total bacteria and Gram-negative bacteria were 3200, 2080 and 840 CFU/m³, respectively. Those values mean higher levels, especially for bacterial agents, than those observed in 16 sites near the MSWI of Tarragona (1673, 112 and 3 CFU/m³, respectively). These levels would be even lower than those found in ambient air during periods without activity at the compost pile (ranges of 960–1960 and 520–5920 CFU/m³ for viable bacteria and fungi, respectively). The levels of *A. fumigatus* were also investigated in and near another yard-waste composting facility located in the USA (Long Island, NY) (Recer et al., 2001). The median concentrations of this biological agent in two different neighborhoods, used as reference sites, were 3–5 CFU/m³, being the same concentration than that obtained in the vicinity of the MSWI. Recently, Lavoie (2006) reported a median concentration of 5900 CFU/m³ of both, bacteria and fungi, in a mixed urban waste background scenario.

The presence of airborne microorganisms has been studied in residential areas around the world. In two neighborhoods near Berlin (Germany), the levels of Gram-negative bacteria were also detected at low concentrations, with a maximum of 7.9 CFU/m³ (Zucker and Müller, 2004). Because samples were collected repeatedly, some seasonal differences were appreciated. However, the concentration of total viable bacteria in November (the same time of our study) was very similar to that found in Tarragona, with values of 159 and 178 CFU/m³ in the meadow and the road, respectively. Recently, Guinea et al. (2006) studied the environmental

Table 1
 Individual concentration (in CFU/m³) of microbiological pollutants in air of the 20 sampling sites around the MSWI of Tarragona.

Sample	Gram-negative bacteria	Total bacteria 37 °C	Fungi 25 °C	<i>A. fumigatus</i> 25 °C	Fungi 37 °C	<i>A. fumigatus</i> 37 °C
NW1	3	76	1662	15	790	<2
NW2	2	68	1638	5	256	10
NW3	3	44	1488	<2	228	15
NW4	<1	78	1684	5	18	<2
SW1	1	926	1872	5	92	<2
SW2	7	380	2022	<2	90	<2
SW3	4	272	784	5	116	<2
SW4	2	116	1444	<2	122	15
SE1	5	54	1364	5	86	5
SE2	1	108	2522	<2	224	<2
SE3	3	142	1616	10	244	<2
SE4	3	310	3882	5	314	5
NE1	2	100	756	<2	306	<2
NE2	7	92	2126	<2	256	<2
NE3	7	208	2896	<2	334	5
NE4	4	336	2246	<2	442	5
BL1	2	102	948	10	114	25
BL2	5	92	3854	<2	332	10
BL3	2	112	1928	5	124	5
BL4	1	112	382	<2	39	<2

BL, background location; BL1, Constantí; BL2, Tarragona; BL3, Reus; BL4, Vilaplana.
 NW, SW, SE and NE indicate wind directions. Numbers 1–4 refer to distances (300, 600, 900 and 1200 m) from the MSWI.

Table 2
 Air median levels of bioaerosols (in CFU/m³) and VOCs (in µg/m³) according to the direction and distance from the MSWI of Tarragona.

	Direction					Distance				
	NE	NW	SE	SW	BL	300 m	600 m	900 m	1200 m	BL
Gram-negative bacteria	5	2	3	3	2	3	4	3	2	2
Total bacteria	154 ^{ac}	72 ^b	125 ^{abc}	326 ^a	107 ^c	88	100	175	213	107
Fungi (25 °C)	2186	1650	2069	1658	1438	1513	2074	1552	1965	1438
<i>A. fumigatus</i> (25 °C)	<2	5	5	3	3	5	<2	3	3	3
Fungi (37 °C)	320	242	234	104	119	199	240	236	218	119
<i>A. fumigatus</i> (37 °C)	3	5	3	<2	8	<2	<2	3	5	8
ΣVOCs	18.1	5.35	17.45	14.35	5.45	21.15	28.55	6.75	7.1	5.45
ΣBTEX	16.7	5.05	15.2	11.95	5.25	18.6	26.85	6.3	6.6	5.25

For each parameter, different superscripts (a,b,c) indicate significant differences at $p < 0.05$.

levels of some *Aspergillus* species in urban and rural samples of air and water collected in the Madrid region, Spain. A range of 0–30 CFU/m³ of *A. fumigatus* air was found, with higher levels in urban than rural sites (0–30 vs. 0–5 CFU/m³).

Currently, there are no standards set by the National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) and the American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) regarding to the allowable amount of microbiological agents at the workplace. According to the ACGIH Bioaerosols Committee, an exposure threshold level for cultivable microorganisms has no scientific justification because bioaerosols are complex mixtures of particles whose health effects may vary according to the specific agent and the susceptibility inherent to each individual (ACGIH, 1989). However, some recommendations have been published for controlling indoor microbiological contamination (Tsai and Liu, 2009). For instance, the ACGIH established a guideline of 100–1000 CFU/m³ for total fungi, while the NIOSH set a limit of 1000 CFU/m³ for the total number of bioaerosols particles. With respect to the health risks derived from exposure to bioaerosols, limit values of 10000 and 1000 CFU/m³ for total and Gram-negative bacteria, respectively, have been suggested (Heida et al., 1995; Marchand et al., 1995; Kiviranta et al., 1999). However, these recommendations are basically focused on workers of MSW management plants potentially more exposed to bioaerosols. No recommendations have been made for environmental levels of fungi and bacteria.

3.2. VOC concentrations

The results corresponding to the VOC sampling are shown in Table 3. For calculations, a concentration of zero was considered for non-detected pollutants (ND = 0). Only BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, *m,p*-xylene and *o*-xylene) were detected in almost all samples. In contrast, naphthalene, methylene chloride, 1,2-dichloroethane, trichloroethylene, 1,3-butadiene, and formaldehyde showed concentrations under their respective limits of detection in all samples. Chloroform was detected only in one sample (SE1), while styrene, *p*-isopropyltoluene and isopropylbenzene were found to be above the detection limit in two samples (SE1 and NE1 for styrene, SE1 and SW3 for *p*-isopropyltoluene, and SW3 and NE1 for isopropylbenzene). Total VOC levels ranged from 0.9 to 121.2 µg/m³, whereas those of BTEX presented minimum and maximum values of 0.9 and 117.9 µg/m³, respectively. The concentration of benzene, a known carcinogenic chemical, ranged between 0.1 and 3.2 µg/m³. The highest levels were observed in SE1 and SE2 sites (3.2 and 2.4 µg/m³, respectively), which correspond to the two closest sampling points (300 and 600 m, respectively) downwind from the plant. In the EU, the benzene concentration is regulated by the Directive 2000/69/EC (EC, 2000). According to that, by the year 2010, the annual average levels of benzene in ambient air should not exceed 5 µg/m³. Anyhow,

none of the samples exceeded the EC threshold value of 5 µg/m³ of benzene in ambient air, being similar to those previously reported in various European cities (Gonzalez-Flesca et al., 2007). The levels of toluene and styrene in Tarragona were notably lower than the WHO recommended guideline of 260 µg/m³ as a weekly average for the protection of human health WHO,2000. To the best of our knowledge, the MSW incinerator is not currently being a cause of nuisance for bad odors for workers and local residents. In fact, during the sampling an increase of the presence of odors, linked to VOCs, was not observed. This suggests that the current levels of VOCs are not sufficient to impact human health in the vicinity of the plant.

As for microbial pollution, the potential correlation of the levels of VOCs and BTEX in relation to the wind directions and distances from the facility was also investigated (Table 2). Higher concentrations of VOCs were found at the downwind directions (SW and SE) in comparison to the NW and the background sites. That correlates with the predominant wind direction in the area, NW at a mean wind speed of 1.8 m/s (Fig. 1). NE presented also higher levels, which was very probably due to the important concentration noted in NE1, located in a roundabout 300 m from the plant. On the other hand, although not statistically significant ($p > 0.05$), the concentrations of VOCs near the MSWI (300–600 m) were higher than those of further sites (900–1200 m, and backgrounds). It must be taken into account that an important amount of MSW, with a varied percentage of organic content, is daily introduced in the plant for its incineration. The waste accumulation, together with the traffic of transporting trucks, could result in increased levels of VOCs in the immediate area.

To assess the degree of VOCs pollution near the MSWI of Tarragona, as well as to establish background levels of these pollutants, the current concentrations of VOCs were compared with reported data for urban and industrial areas. Currently, there is an important lack of information concerning the number of compounds which must be evaluated when carrying out environmental monitoring studies of VOCs in air (Jia et al., 2008; Özden et al., 2008). In fact, benzene is the only compound for which a maximum concentration in outdoor air has been established (EC, 2000). Because of the number of chemicals considered greatly depends on the criterion of each investigator, the comparison between different areas is rather difficult. However, BTEX are the most analyzed compounds in most studies, being also the most abundant VOCs in urban air (Baroja et al., 2005; Ras-Mallorquí et al., 2007)

In Spain, Baldasano et al. (1998) reported a mean airborne concentration of BTEX of 36.2 µg/m³ in the city of Martorell (Barcelona Province, Spain). The authors stated that VOCs air quality in Martorell did not stand out for being neither among the worst nor among the best. More recently, similar concentrations of BTEX were reported in Vitoria-Gasteiz and A Coruña (Spain) (Fernandez-Martinez et al., 2001; Baroja et al., 2005). Very recently, Ras-Mallorquí et al. (2007) carried out a comprehensive study by analyzing 54

Table 3
 Individual concentration and sum of VOCs (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in ambient air of 20 sampling points around the MSWI of Tarragona.

	LOD	SW1	SW2	SW3	SW4	SE1	SE2	SE3	SE4	NE1	NE2	NE3	NE4	NW1	NW2	NW3	NW4	BL1	BL2	BL3	BL4
Benzene	0.1	0.2	1.3	1.1	0.9	3.2	2.4	0.6	0.8	1.9	1.5	0.3	0.8	0.9	0.5	0.6	1.3	0.1	1.2	0.5	1.0
Toluene	0.1	1.1	8.6	5.3	5.6	12	13	1.2	1.6	21	15	4.3	5.5	6.0	2.7	3.3	1.7	0.4	8.8	2.9	3.0
<i>m,p</i> -Xylene	0.1	0.3	13	3.7	2.9	5.2	13	0.7	0.9	63	4.9	1.1	1.4	2.4	ND	1.3	0.6	0.3	5.3	0.9	0.9
<i>o</i> -Xylene	0.1	ND	2.1	1.2	0.6	1.7	2.5	0.1	0.3	13	1.3	0.3	0.5	0.9	ND	0.4	0.1	ND	1.8	0.3	0.2
Styrene	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Naphthalene	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Methylene Chloride	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-Dichloroethane	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloroform	1.0	ND	ND	ND	ND	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trichlorethylene	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tetrachlorethylene	5.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3-Butadiene	5.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3,5-	0.1	ND	0.4	1.1	0.2	0.6	0.5	ND	ND	0.7	0.5	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	ND	ND	0.5	ND	ND
Trimethylbenzene																					
1,2,4-	0.1	0.2	1.1	2.6	0.4	1.4	1.1	0.2	0.1	1.4	1.1	0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	ND	ND	1.3	0.3	0.1
Trimethylbenzene																					
Ethylbenzene	0.1	0.5	4.4	1.3	1.3	4.2	5.5	0.3	0.5	19	1.6	0.4	0.9	0.7	0.4	0.6	0.2	0.1	4.5	0.4	0.4
<i>p</i> -Isopropyltoluene	0.1	ND	ND	ND	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>n</i> -Propylbenzene	0.1	ND	ND	0.3	ND	0.3	0.3	ND	ND	0.5	0.3	ND	0.1	ND	ND	0.1	ND	ND	0.2	ND	ND
Isopropylbenzene	0.1	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Formaldehyde	2.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Σ VOCs		2.3	30.9	16.8	11.9	30.7	38.5	3.1	4.2	121.2	26.2	6.8	10	11.6	4.0	6.7	3.9	0.9	23.6	5.3	5.6
Σ BTEX		2.1	29.4	12.6	11.3	26.3	36.4	2.9	4.1	117.9	24.3	6.4	9.1	10.9	3.6	6.2	3.9	0.9	21.6	5.0	5.5

LOD, limit of detection; ND, not detected.

VOCs in air of urban and industrial areas of Tarragona, very close to our zone of sampling. BTEX were found to be the most abundant VOCs in urban air, with levels ranging from 12 to 270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Because of the potential release of a broad range of organic pollutants of chemical and microbiological characteristics, waste management facilities may have an important influence on the environment (Müller et al., 2004; Fischer et al., 2008). Leach et al. (1999) found a VOC concentration of 100–1300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in sampling sites adjacent to a MSWI, a waste collection and processing centre, and a sewage treatment plant. Moreover, important reductions of VOC levels in air were noted after the closure of the incinerator. The mean concentration of aromatic compounds in airborne samples ranged 66–285 and 27–127 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pre- and post-incinerator shutdown, respectively. However, especially high contents of a wide variety of VOCs in indoor air of composting facilities can be found in the literature. Eitzer (1995) performed the very first important study on the levels of VOCs in composting plants. It was stated that VOCs could be released during composting, especially at early stages of processing. In the meantime, Kiviranta et al. (1999) found VOC levels of up to 2850 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in a waste processing room in a Finnish plant.

3.3. Overall pollution of bioaerosols and VOCs

To assess the environmental impact of the MSWI as a result of the joint concentrations of VOCs and microbiological pollutants, a Kohonen's Self-Organizing Map (SOM) was executed. SOM is a kind of unsupervised artificial neural network (Kohonen, 1982), with a great capability to handle great amounts of data and allowing to obtain a friendly visualization system (Nadal et al., 2004). It is being applied to a varied number of environmental studies concerning different topics, such as chemical pollution or ecological modeling (Brosse et al., 2007; Alvarez-Guerra et al., 2008; Nadal et al., 2008). In the current study, the map was a rectangular grid of 6×5 hexagons, getting a 30 virtual units grid. The learning phase was broken down with 10,000 steps, while the tuning phase consisted on 10,000 additional steps. The Kohonen's map and the component planes (c-planes) of the concentrations of bioaerosols and VOCs in the vicinity of the MSWI of Tarragona are depicted in Fig. 2. It can be clearly observed that NE1 shows the highest concentrations of BTEX, and especially of xylene and ethylbenzene. Other samples (SE1 and SE2) collected near the facility also showed relatively higher levels of VOCs. Therefore, it seems quite evident that, although very minor, the MSWI of Tarragona has a certain impact on the surrounding regarding to the release of VOCs. On the other hand, the pattern of the microbiological and chemical pollution was substantially different. No correlation was observed between the levels of VOCs and bioaerosols, as well as among the different studied microbiological agents.

Since 1996, the MSWI of Tarragona is carrying out a scheduled surveillance program to estimate the environmental impact of the facility concerning to the potential emission of PCDD/Fs and heavy metals, as well as to assess the health risks for the population living nearby (Domingo et al., 2001). In 2007 and 2008, the PCDD/F concentrations in air in different points around the incinerator were determined by using active and passive air sampling devices, respectively (Mari et al., 2008). Mean PCDD/F levels in air were 12.0 and 15.2 fg WHO-TEQ/ m^3 in 2007 and 2008, respectively, which mean a non-significant increase of 26% ($p > 0.05$). However, these levels are in the lowest part of the range, in comparison to those reported worldwide in industrial, urban and even unpolluted sites. As for VOCs, no preferential tendency of the PCDD/F concentration was observed according to the distance and direction of sampling to the facility. These low concentrations indicate that the MSWI of Tarragona is not currently a significant source of PCDD/Fs for the surrounding environment and the people living nearby.

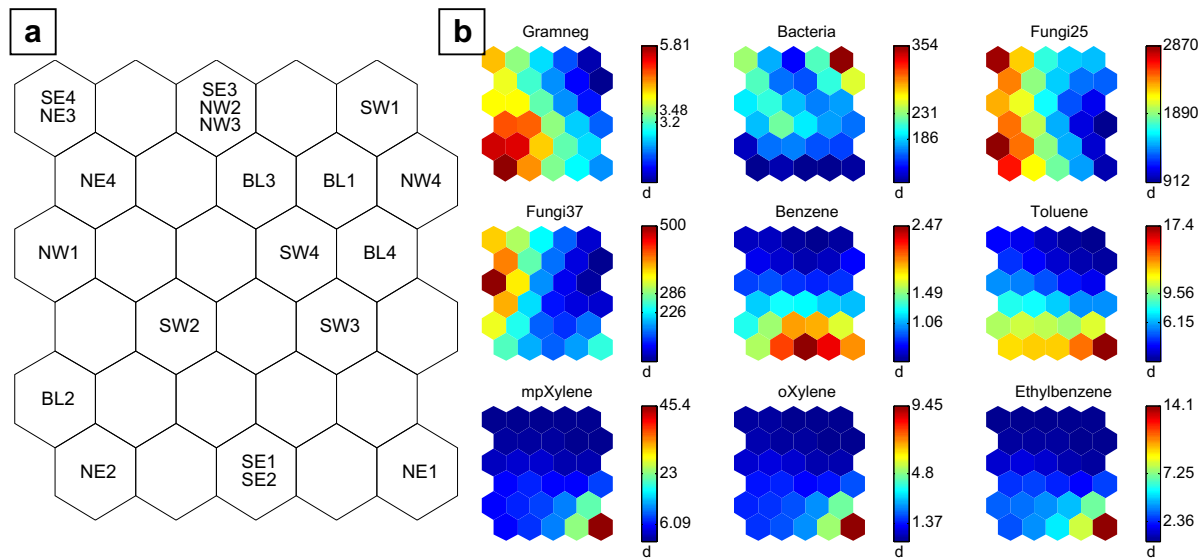


Fig. 2. Kohonen's map (a) and c-planes (b) of the levels of VOCs and bioaerosols in the vicinity of the MSWI of Tarragona.

4. Conclusions

The current concentrations of bioaerosols and VOCs in ambient air of the vicinity of the MSWI of Tarragona are very low in comparison to reported levels in indoor and outdoor air of composting and MBT plants. In addition, these values are in the lower part of the ranges found in ambient air of several urban and industrial zones. No correlations were observed between environmental concentrations of biological agents and the distance from the facility. However, total bacteria showed significantly higher levels downwind. Moreover, a slight non-significant increase of VOCs was detected in sites closer to the incinerator. As above commented, it means that the MSWI could have a very minor impact on the immediate environment. This increase is probably a consequence of the accumulation of waste together with the heavy traffic in the zone. In the future, the seasonal and temporal trends of the airborne pollutants here evaluated will be assessed. In addition, the analysis of odorous VOCs, such as short-chain carboxylic acids and terpenes, as well as skatole, a selective odorous indicator of human feces, will be taken into consideration. Therefore, a complete set of data on baseline levels of VOCs and bioaerosols will be obtained before the MBT plant adjacent to the MSWI starts its regular operations. The compilation of these data, together with those concerning to PCDD/Fs and heavy metals, should allow to carry out a complete human health risk assessment.

Acknowledgements

The present study was financially supported by SIRUSA, Tarragona, Spain. The authors are indebted to Beatriz Millán for her valuable technical assistance in the sampling.

References

ACGIH, 1989. Guidelines for the assessment of bioaerosols in the indoor environment. Committee on Bioaerosols, American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Cincinnati, OH.
 Alvarez-Guerra, M., González-Piñuela, C., Andrés, A., Galán, B., Viguri, J.R., 2008. Assessment of Self-Organizing Map artificial neural networks for the classification of sediment quality. *Environment International* 34, 782–790.
 Amlinger, F., Peyr, S., Cuhls, C., 2008. Green house gas emissions from composting and mechanical biological treatment. *Waste Management and Research* 26, 47–60.
 Baldasano, J.M., Delgado, R., Calbo, J., 1998. Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain). *Environmental Science and Technology* 32, 405–412.

Baroja, O., Rodriguez, E., Gomez de Balugera, Z., Goicolea, A., Unceta, N., Sampedro, C., Alonso, A., Barrio, R.J., 2005. Speciation of volatile aromatic and chlorinated hydrocarbons in an urban atmosphere using TCT-GC/MS. *Journal of Environmental Science and Health – Part A* 40, 343–367.
 Bezama, A., Aguayo, P., Konrad, O., Navia, R., Lorber, K.E., 2007. Investigations on mechanical biological treatment of waste in South America: towards more sustainable MSW management strategies. *Waste Management* 27, 228–237.
 Brosse, S., Grossman, G.D., Lek, S., 2007. Fish assemblage patterns in the littoral zone of a European reservoir. *Freshwater Biology* 52, 448–458.
 Canovai, A., Valentini, F., Manetti, E., Zagaroli, M., 2004. Odor control in composting plants: results from full-scale experiences. *Journal of Environmental Science and Health – Part A* 39, 927–937.
 de Araújo Moraes, J., Ducom, G., Achour, F., Rouez, M., Bayard, R., 2008. Mass balance to assess the efficiency of a mechanical–biological treatment. *Waste Management* 28, 1791–1800.
 Déportes, I., Benoit-Guyod, J.L., Zmirou, D., 1995. Hazard to man and the environment posed by the use of urban waste compost: a review. *The Science of the Total Environment* 172, 197–222.
 Domingo, J.L., Nadal, M., 2009. Domestic waste composting facilities: a review of human health risks. *Environment International* 35, 382–389.
 Domingo, J.L., Granero, S., Schuhmacher, M., 2001a. Congener profiles of PCDD/Fs in soil and vegetation samples collected near to a municipal waste incinerator. *Chemosphere* 43, 517–524.
 Domingo, J.L., Schuhmacher, M., Llobet, J.M., Müller, L., Rivera, J., 2001b. PCDD/F concentrations in soil and vegetation in the vicinity of a municipal waste incinerator after a pronounced decrease in the emissions of PCDD/Fs from the facility. *Chemosphere* 43, 217–226.
 Domingo, J.L., 2002. Human health risks of dioxins for populations living near modern municipal solid waste incinerators. *Reviews on Environmental Health* 17, 135–147.
 EC, 2000. Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air. European Community (EC).
 Eitzer, B.D., 1995. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environmental Science and Technology* 29, 896–902.
 El-Fadel, M., Massoud, M., 2000. Emissions from landfills: a methodology comparative assessment. *Environment Technology* 21, 965–978.
 El-Fadel, M., Findikakis, A.N., Leckie, J.O., 1997. Environmental impacts of solid waste landfilling. *Journal of Environmental Management* 50, 1–25.
 Falvey, D.G., Streifel, A.J., 2007. Ten-year air sample analysis of *Aspergillus* prevalence in a university hospital. *Journal of Hospital Infection* 67, 35–41.
 Fernandez-Martinez, G., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D., Fernandez-Fernandez, E., 2001. Measurement of volatile organic compounds in urban air of La Coruña, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 129, 267–288.
 Fischer, G., Albrecht, A., Jäckel, U., Kämpfer, P., 2008. Analysis of airborne microorganisms, MVOC and odour in the surrounding of composting facilities and implications for future investigations. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 211, 132–142.
 Gonzalez-Flesca, N., Nerriere, E., Leclerc, N., Le Meur, S., Marfaing, H., Hautemanière, A., Zmirou-Navier, D., 2007. Personal exposure of children and adults to airborne benzene in four French cities. *Atmospheric Environment* 41, 2549–2558.
 Guinea, J., Peláez, T., Alcalá, L., Bouza, E., 2006. Outdoor environmental levels of *Aspergillus* spp. conidia over a wide geographical area. *Medical Mycology* 44, 349–356.

- Hargreaves, J.C., Adl, M.S., Warman, P.R., 2008. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 123, 1–14.
- Heida, H., Bartman, F., van der Zee, S., 1995. Occupational exposure and indoor air quality monitoring in a composting facility. *American Industrial Hygiene Association Journal* 56, 39–43.
- Hryhorczuk, D., Curtis, L., Scheff, P., Chung, J., Rizzo, M., Lewis, C., Keys, N., Moomey, M., 2001. Bioaerosol emissions from a suburban yard waste composting facility. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 8, 177–185.
- Jia, C., D'Souza, J., Batterman, S., 2008. Distributions of personal VOC exposures: a population-based analysis. *Environment International* 34, 922–931.
- Kiviranta, H., Tuomainen, A., Reiman, M., Laitinen, S., Nevalainen, A., Liesivuori, J., 1999. Exposure to airborne microorganisms and volatile organic compounds in different types of waste handling. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 6, 39–44.
- Kohonen, T., 1982. Self-organizing formation of topologically correct feature maps. *Biological Cybernetics* 43, 59–69.
- Lavoie, J., Dunkerley, C.J., Kosatsky, T., Dufresne, A., 2006. Exposure to aerosolized bacteria and fungi among collectors of commercial, mixed residential, recyclable and compostable waste. *The Science of the Total Environment* 370, 23–28.
- Leach, J., Blanch, A., Bianchi, A.C., 1999. Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant. *Atmospheric Environment* 33, 4309–4325.
- Marchand, G., Lavoie, J., Lazure, L., 1995. Evaluation of bioaerosols in a municipal solid waste recycling and composting plant. *Journal of the Air and Waste Management Association* 45, 778–781.
- Mari, M., Ferré-Huguet, N., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2007. Temporal trends in metal concentrations in soils and herbage collected near a municipal waste incinerator: human health risks. *Human and Ecological Risk Assessment* 13, 457–472.
- Mari, M., Nadal, M., Vilavert, L., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2008. Levels of PCDD/Fs in samples of herbage and ambient air in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Organohalogen Compounds* 70, 13–16.
- Mazzanti, M., Zoboli, R., 2008. Waste generation, waste disposal and policy effectiveness: evidence on decoupling from the European Union. *Resources, Conservation and Recycling* 52, 1221–1234.
- Müller, T., Thißen, R., Braun, S., Dott, W., Fischer, G., 2004. (M)VOC and composting facilities part 2: (M)VOC dispersal in the environment. *Environmental Science and Pollution Research* 11, 152–157.
- Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2004. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. *The Science of the Total Environment* 321, 59–69.
- Nadal, M., Kumar, V., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2008. Applicability of a neuroprobabilistic integral risk index for the environmental management of polluted areas: a case study. *Risk Analysis* 28, 271–286.
- Özden, Ö., Dögeroglu, T., Kara, S., 2008. Assessment of ambient air quality in Eskisehir, Turkey. *Environment International* 34, 678–687.
- Pan, J., Voulvoulis, N., 2007. The role of mechanical and biological treatment in reducing methane emissions from landfill disposal of municipal solid waste in the United Kingdom. *Journal of the Air and Waste Management Association* 57, 155–163.
- Piecková, E., Kunová, Z., 2002. Indoor fungi and their ciliostatic metabolites. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 9, 59–63.
- Rada, E.C., Ragazzi, M., Panaitescu, V., Apostol, T., 2005. Some research perspectives on emissions from bio-mechanical treatments of municipal solid waste in Europe. *Environmental Technology* 26, 1297–1302.
- Ras-Mallorquí, M.R., Marcé-Recasens, R.M., Borrull-Ballarín, F., 2007. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 72, 941–950.
- Recer, G.M., Browne, M.L., Horn, E.G., Hill, K.M., Boehler, W.F., 2001. Ambient air levels of *Aspergillus fumigatus* and thermophilic actinomycetes in a residential neighborhood near a yard-waste composting facility. *Aerobiologia* 17, 99–108.
- Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2006. Long-term study of environmental levels of dioxins and furans in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Environment International* 32, 397–404.
- Sironi, S., Capelli, L., Centola, P., Del Rosso, R., Il Grande, M., 2006. Odour emission factors for the prediction of odour emissions from plants for the mechanical and biological treatment of MSW. *Atmospheric Environment* 40, 7632–7643.
- Sykes, P., Jones, K., Wildsmith, J.D., 2007. Managing the potential public health risks from bioaerosol liberation at commercial composting sites in the UK: an analysis of the evidence base. *Resources, Conservation and Recycling* 52, 410–424.
- Tolvanen, O.K., Hänninen, K.I., 2005. Occupational hygiene in a waste incineration plant. *Waste Management* 25, 519–529.
- Tolvanen, O.K., Hänninen, K.I., 2006. Mechanical–biological waste treatment and the associated occupational hygiene in Finland. *Waste Management* 26, 1119–1125.
- Tolvanen, O., Nykänen, J., Nivukoski, U., Himanen, M., Veijanen, A., Hänninen, K., 2005. Occupational hygiene in a Finnish drum composting plant. *Waste Management* 25, 427–433.
- Tsai, M.Y., Liu, H.M., 2009. Exposure to culturable airborne bioaerosols during noodle manufacturing in central Taiwan. *The Science of the Total Environment* 407, 1536–1546.
- van Praagh, M., Heerenklage, J., Smidt, E., Modin, H., Stegmann, R., Persson, K.M., 2009. Potential emissions from two mechanically-biologically pretreated (MBT) wastes. *Waste Management* 29, 859–868.
- World Health Organization, Regional Office for Europe, 2000. *Air Quality Guidelines for Europe*. WHO Regional Publication No. 91 (second ed.), Copenhagen, Denmark.
- Zucker, B.A., Müller, W., 2004. Airborne endotoxins and airborne gram-negative bacteria in a residential neighborhood. *Water, Air, and Soil Pollution* 158, 67–75.

Discussió Article 2

Les concentracions actuals de bioaerosols va estar compreses dintre els rangs: 382-3882, 18-790, 44-926, i $<1-7$ ufc/m³ per a fongs a 25°C, fongs a 37°C, bacteris totals i bacteris gram negatius, respectivament). Als voltants d'una planta de compostatge al nord d'Illinois (USA) van trobar nivells de 3200, 2080 i 840 ufc/m³, per a fongs, bacteris totals i bacteris gram negatius, respectivament (Hryhorczuk i col·ls., 2001). Aquests valors són superiors als trobats als 16 punts de mostreigs propers a la planta (1673, 112 i 3 ufc/m³, respectivament).

Per altra banda, els nivells de COVs van trobar-se entre 0.9 i 121.2 µg/m³, mentre que els nivells de BTEX van variar entre 0.9 i 117.9 µg/m³. Aquests resultats són inferiors als trobats per Ras-Mallorquí i col·ls. (2007) on en zones urbanes i industrials de Tarragona van detectar uns valors de BTEX d'entre 12 i 270 µg/m³.

No es van observar correlacions entre les concentracions ambientals d'agents biològics i la distància de la planta. No obstant això, els bacteris totals van mostrar nivells significativament més alts en la direcció preferent del vent. D'altra banda, es va detectar un lleuger augment no significatiu de COVs en els llocs més a prop de la incineradora, la qual cosa pot significar que l'IRSU podria tenir un impacte molt lleu a l'entorn immediat. Aquest augment és probablement una conseqüència de l'acumulació de residus, juntament amb l'intens trànsit de la zona.

Mitjançant el mapa autoorganitzatiu (SOM) s'ha pogut observar com la mostra NE1 mostrava les majors concentracions de BTEX, especialment de xilè i etilbenzè. Altres mostres com la SE1 i la SE2, properes a la instal·lació, van mostrar valors relativament elevats dels COVs.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Resum Article 3

L'any 2007, es va iniciar un programa per monitoritzar els nivells de compostos orgànics volàtils (COVs) i de bioaerosols (bacteris i fongs) en aire al voltant de la incineradora de residus sòlids urbans IRSU de Tarragona. Per investigar tant les tendències temporals com estacionals de contaminants químics i microbiològics, es van realitzar quatre campanyes de mostreig cada 6 mesos. Les mostres d'aire van ser recollides a diferents distàncies i direccions de la planta, així com en llocs de referència.

Els nivells de contaminants microbiològics no varen presentar cap perfil definit en funció de la distància o la direcció a la incineradora, sinó que variaren en funció dels diferents contaminants analitzats. Altrament, es van trobar concentracions lleugerament més elevades de COVs en punts propers a la planta i en la direcció SO. Tanmateix, l'impacte seria molt reduït pel fet que les diferències amb la zona control no són significatives.

L'avaluació estacional dels resultats va mostrar nivells més alts de bacteris gramnegatius a l'hivern, contrastant amb l'augment de la quantitat de bacteris totals en aire a l'estiu. D'altra banda, les concentracions de compostos orgànics volàtils (rang mitjà: 7.6-18.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) eren típiques de les zones suburbanes.

Les actuals concentracions tant de contaminants microbiològics com de COVs al voltant de la planta incineradora es troben en la part baixa del rang quan es comparen amb les obtingudes per altres investigadors en zones pròximes a plantes de compostatge o tractament mecànic-biològic, així com en àrees industrials i urbanes de diferents indrets nacionals i internacionals. Addicionalment, els riscos cancerígens i no cancerígens derivats de l'actual exposició a COVs són assumibles segons els estàndards reguladors internacionals.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Article 3: “Levels of chemical and microbiological pollutants in the vicinity of a waste incineration plant and human health risks: Temporal trends.” En premsa a: Chemosphere

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Levels of chemical and microbiological pollutants in the vicinity of a waste incineration plant and human health risks: Temporal trends

Lolita Vilavert^a, Martí Nadal^a, María J. Figueras^b, Vikas Kumar^c, José L. Domingo^{a,*}^a *Laboratory of Toxicology and Environmental Health, School of Medicine, IISPV, Universitat Rovira i Virgili, Sant Llorenç 21, 43201 Reus, Catalonia, Spain*^b *Microbiology Unit, School of Medicine, IISPV, Universitat Rovira i Virgili, Sant Llorenç 21, 43201 Reus, Catalonia, Spain*^c *Catchment Science Centre, University of Sheffield, S3 7HQ Sheffield, United Kingdom*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 November 2010
Received in revised form 4 April 2011
Accepted 12 April 2011
Available online xxxx

Keywords:

Municipal solid waste incinerator
Volatile organic compounds
Bioaerosols
Temporal trends
Tarragona (Catalonia, Spain)

ABSTRACT

In 2007, a program was initiated to monitor air levels of volatile organic compounds (VOCs) and bioaerosols in the vicinity of a municipal solid waste incinerator (MSWI) (Tarragona, Catalonia, Spain). To investigate the temporal trends of chemical and microbiological pollutants, four 6-monthly campaigns were performed. Air samples were collected at different distances and directions from the facility, as well as in reference sites. In general terms, the concentrations of microbiological agents were very similar to those found in urban zones worldwide. The seasonal evaluation of the results showed higher levels of gram-negative bacteria in winter, contrasting with the increase of the airborne amount of total bacteria in summer. On the other hand, the concentrations of VOCs (mean range: 7.6–18.2 $\mu\text{g m}^{-3}$) were typical of suburban zones. The current exposure to those compounds should not mean additional health risks for the population living nearby.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Waste generation is something inherent to the society. Production of a continuous increasing volume of wastes has given place to the necessity to find more complex solutions as suitable treatment methodologies. In economical terms, landfilling is the main method of municipal solid waste (MSW) disposal in the world. However, the simplicity in the management of landfill facilities may derive in secondary pollution of ambient air, subsoil and groundwater, linked to leachate, gas leakage and bad odors (Durmusoglu et al., 2010). Therefore, it is the least sustainable of the alternatives of waste treatment. The recently approved EU Waste Framework Directive (2008/98/EC) seeks reducing the percentage of MSW which is deposited in landfills. This means to emphasize other management methods. Among these, waste incineration and specially waste-to-energy, has become a serious option in developed countries. It presents numerous advantages such as energy recovery and volume minimization. However, public controversy is also frequent at those locations where municipal solid waste incinerators (MSWIs) are operating or planned. Governments and health authorities are under increasing pressure from the public to provide the absence of potential adverse health effects produced by these activities, as well as other waste management practices (Giusti, 2009).

Incinerators have been historically associated to emissions of toxic chemicals, such as polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and heavy metals (Schuhmacher et al., 2006; Cheng and Hu, 2010), among other pollutants. However, the rigorous legislative controls and restrictions have helped to dramatically reduce their contribution as releasers of chemical pollutants, in general, and PCDD/Fs, in particular.

It has been largely stated that accumulation of wastes may derive in the emission of a varied series of chemical and biological agents (Pierucci et al., 2005; Domingo and Nadal, 2009). Release of volatile organic compounds (VOCs) and bioaerosols has been detected in waste management facilities (Déportes et al., 1995; Eitzer, 1995) as a consequence of accumulation and/or operational processes for treating the organic fraction of MSW. Although emissions of VOCs and bioaerosols may be a concern for non-combustion waste treatment technologies, particularly at composting, mechanical-biological treatment (MBT) and anaerobic digestion sites, and possibly at some materials recycling facilities (UK HSE, 2003; Tsai et al., 2009), incinerators may accumulate considerable amounts of residues at entrance halls. In contrast to the high amount of available information regarding emission/immission PCDD/F levels by incinerators, data on the potential environmental impact of VOCs and bioaerosols, as well as the associated human health risks are currently particularly scarce. This lack of data is especially relevant when analyzing the levels of bacteria and fungi in the surroundings of those facilities, while only a few studies on VOCs have been reported (Domingo and Nadal, 2009).

* Corresponding author. Tel.: +34 977 759 380; fax: +34 977 759 322.
E-mail address: joseluis.domingo@urv.cat (J.L. Domingo).

Since 1995, we are carrying out a wide surveillance program to get overall information on the environmental impact of the MSWI of Tarragona (Catalonia, Spain). This program is basically aimed at determining the PCDD/F and metal levels in soil and vegetation samples, as well as to assess the human health risks associated to the exposure to those pollutants (Mari et al., 2007). In recent years, that list of contaminants was enlarged by including also VOCs and bioaerosols (Vilavert et al., 2009a). They were basically chosen because the construction of a modern MBT plant (adjacent to the MSWI) was being planned. Therefore, the availability of pre-operational environmental data was required. In a first survey, performed in December 2007, it was concluded that the MSWI would have a very minor impact on the surrounding environment. As these pollutants may fluctuate through time, investigations to assess temporal trends are absolutely necessary to acquire reliable values of air concentrations. The aim of the present study was to analyze the environmental concentrations of VOCs and bioaerosols (bacteria and fungi) in the vicinity of the MSWI of Tarragona, as well as to determine their temporal and seasonal trends. Health risks derived from exposure to VOCs were also assessed for the population living in the neighborhood.

2. Materials and methods

2.1. Sampling

The MSWI here studied is located in Tarragona (Catalonia, NE Spain). It has been continuously operating since 1991 and has a capacity of 145 000 tones of waste per year (Vilavert et al., 2009b). The zone is characterized by a strong industrial presence, with a big oil refinery, a chlor-alkali plant, and a hazardous waste incinerator, among other chemical industries (Nadal et al., 2004). In December 2007, a surveillance program was initiated to monitor the airborne levels of VOCs and bioaerosols (Vilavert et al., 2009a). In order to study any temporal/seasonal trends, four 6-monthly campaigns were performed until June 2009. A total of 20 air samples were collected in each survey (Fig. 1). Sixteen samples were taken at four distances (300, 600, 900 and 1200 m) and wind directions (NW, NE, SW, and SE) from the facility. Four additional samples were collected at reference (control) sites: urban (Tarragona and Reus cities), semi-urban (Constantí), or rural (Vilaplana).

For determining bioaerosols, five replicates of air samples were collected in each point. A number of different microorganisms were studied: total bacteria and fungi as general indicators, gram-negative bacteria as indicators of opportunistic pathogens, and *Aspergillus fumigatus* as fungus which may present a potentially remarkable risk for the population and one of the most frequent species in the air of compost plants (Fischer et al., 1999). Sampling was performed by using a Sampl'Air Lite device (AES Laboratoires, Bruz, France), with an air-flow rate set at 100 L/min. Sampling time was established at 3 min for gram-negative bacteria and 1 min for the remaining target agents. Air was forced to pass Petri dishes with a specific culture media: Triptic Soy Agar (TSA), McConkey and Potato Dextrose Agar (PDA) for total bacteria, gram-negative bacteria and fungi, respectively. Immediately after sampling, Petri dishes were transported to the lab and kept in the oven.

For VOC analysis, air sampling was carried out by means of an AMBCPV device (Ambiental d'Eginyeria i Assessorament, Esparreguera, Catalonia, Spain). Two different adsorbent tubes were used: ORBO-32 activated carbon (Supelco, Bellefonte, PA, USA), for most VOCs, and 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) coated silica gel, for formaldehyde. Total air volumes were approximately 150 L for most VOCs, and 40 L for formaldehyde.

2.2. Analytical procedure

Once in the lab, Petri dishes were incubated during 5 days at 37 °C for bacteria analyses, and at 25 °C and 37 °C for fungi determination. The count of colony-forming units (cfu) per air volume was done by using microscopy. The number of cfu of *A. fumigatus* was counted in two of the five fungi dishes.

On the other hand, concentrations of 19 VOCs (benzene, toluene, *m,p*-xylene, *o*-xylene, styrene, naphthalene, methylene chloride, 1,2-dichloroethane, chloroform, trichloroethylene, tetrachloroethylene, 1,3-butadiene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, ethylbenzene, *p*-isopropyltoluene, *n*-propylbenzene, isopropylbenzene and formaldehyde) were determined in each sample. After sampling, cartridges were kept at 4 °C until the chemical analysis. The target compounds were extracted by liquid desorption with carbon sulfide. Analysis of most VOCs (excepting formaldehyde) was carried out by gas chromatography coupled to mass spectrometry (HP 6890; HP 5, 50 m × 0.32 mm × 1.05 μm). Temperatures were as follows: oven 100 °C injector 230 °C, and detector 250 °C. Helium was used as carrier gas, at a flow rate of 30 mL min⁻¹; for hydrogen and air, flow rates were 40 and 300 mL min⁻¹, respectively. Formaldehyde analysis was performed by high pressure liquid chromatography (HPLC), using a Supelco LC-18, 25 cm × 4.6 mm column, a 20 μL injection and a flow rate of 1 mL min⁻¹. The initial mobile phase of water:acetonitrile:tetrahydrofuran (60:30:10) was held for 1 min and linearly ramped over 25 min to water:acetonitrile (40:60), which was held for 2 min. The quality control/quality assurance was checked by analyzing blank and replicate samples. The detection limits differed according to each specific VOC, ranging between 0.2 and 20 μg m⁻³.

2.3. Human health risks

Assessment of exposure to VOCs was done by applying the standard methodology developed by the US EPA (2009). Since all the studied contaminants are volatile, inhalation was considered to be the main exposure route. As non-occupationally exposed individuals were considered, a continuous exposure to the target chemicals was considered for calculations. Therefore, exposure concentration (EC) was assumed to be equivalent to air concentration. Human health risks, both non-carcinogenic and carcinogenic, were also characterized. The non-cancer risk (Hazard Quotient, HQ) for exposure to each individual compound, was estimated by comparing the exposure concentration and the inhalation reference concentration (RfCi). On the other hand, the carcinogenic risk was calculated by multiplying the exposure by the US EPA Inhalation Unit Risk (IUR). For cancer risks calculations, the values of exposure duration (ED) and average time (AT) were considered to be 30 and 70 years, respectively. Because of the lack of reliable information to assess human health risks derived from microbiological exposure, risks were only evaluated for chemical pollutants.

2.4. Statistics

Data analyses were performed by using the SPSS 17.0 statistical software package. The Levene test was applied to analyze the equality of variances. Subsequently, the ANOVA or U-Mann Whitney tests were executed in those cases that data followed or not, respectively, a normal distribution. A probability lower than 0.05 ($p < 0.05$) was considered as significant. For calculations, undetected pollutants were assumed to have a concentration of zero (ND = 0). Moreover, a Kohonen's Self-Organizing Map (SOM), a special kind of artificial neural network (ANN), was applied to the whole dataset. SOM is a "data mining" multivariate technique, whose use has been continuously increasing for environmental



Fig. 1. Distribution of 16 sampling points around the MSWI of Tarragona (a) and four blank (reference) sites (b).

data analysis because of its high capabilities to manage large amounts of data (Mari et al., 2010).

3. Results and discussion

The results concerning concentrations of bioaerosols and VOCs in air samples collected in the vicinity of the MSWI are summarized in Table 1. The levels of total bacteria ranged from 186 to 388 cfu m⁻³, with a significant increase in the last survey (June 2009) compared to the initial (December 2007). In fact, the highest concentrations were detected in the summer campaigns, in agreement with previous findings. Persoons et al. (2010) also found significantly higher concentrations of total viable bacteria in summer when analyzing the levels of bioaerosols and VOCs in the green waste unit of a French composting plant. In contrast, significantly higher mean levels of gram-negative bacteria ($p < 0.05$) near the

MSWI of Tarragona were observed in winter (3–10 cfu m⁻³) than in summer (1 cfu m⁻³). With respect to fungi at both cultivation temperatures, a wide range of levels was found (1039–1856 and 89–226 cfu m⁻³ at 25 °C and 37 °C, respectively). However, no temporal/seasonal pattern was noted. The only significant differences concerning fungal growth were found between December 2007 and December 2009, reaffirming a lack of seasonal profile. Finally, both groups of *A. fumigatus* (at 25 °C and 37 °C) showed a continuous downward tendency, with significant higher concentrations in the initial collections with respect to the two final samplings.

To evaluate the influence of the MSWI on the surrounding environment, the levels found in the 16 most immediate sampling sites were compared with those corresponding to “background” (reference) areas (Table 2). No significant differences were found for any of the microbial agents under study. In a few cases, the concentrations of specific bioaerosols were even higher in the reference sites.

Table 1
Microbiological pollutants (cfu m⁻³), VOCs and BTEX (μg m⁻³) during four sampling campaigns in 20 points of Tarragona (Catalonia, Spain).

	Campaign	Mean	Standard Deviation	Median	Minimum	Maximum
Total bacteria	December'07	186 ^a	200	110	44	926
	June'08	282 ^{ab}	307	218	26	1306
	December'08	260 ^{ab}	224	168	42	898
	June'09	388 ^b	443	242	62	2005
Gram-negative bacteria	December'07	3 ^a	2	3	ND	7
	June'08	1 ^b	2	ND	ND	6
	December'08	10 ^a	14	3	ND	53
	June'09	1 ^b	1	1	ND	3
Fungi (25 °C)	December'07	1856	916	1673	382	3882
	June'08	1183	86	114	46	420
	December'08	1039	725	772	266	2774
	June'09	1427	1079	1064	74	3600
<i>A. fumigatus</i> (25 °C)	December'07	4 ^a	4	3	ND	15
	June'08	2 ^a	4	ND	ND	15
	December'08	1 ^b	2	ND	ND	10
	June'09	ND ^b	ND	ND	ND	ND
Fungi (37 °C)	December'07	226 ^a	175	226	18	790
	June'08	143 ^{ab}	86	114	46	420
	December'08	92 ^b	60	76	18	220
	June'09	89 ^{ab}	69	67	16	300
<i>A. fumigatus</i> (37 °C)	December'07	5 ^a	7	3	ND	25
	June'08	1 ^b	3	ND	ND	15
	December'08	ND ^b	ND	ND	ND	1
	June'09	ND ^c	ND	ND	ND	ND
∑ VOCs	December'07	18.2	26.7	8.4	0.9	121.2
	June'08	8.4	7.1	6.1	7.1	24.6
	December'08	7.6	8.9	5.9	0.7	41.5
	June'09	8.9	5.5	6.8	2.0	25.0
∑ BTEX	December'07	17.0	25.9	7.7	0.9	117.9
	June'08	7.1	5.6	5.4	ND	19.5
	December'08	6.3	5.7	5.2	0.5	24.8
	June'09	7.7	4.3	5.9	2.0	19.0

For each parameter, different superscripts (a,b,c) indicate significant differences at $p < 0.05$.

ND: Non-detected.

The initial campaign showed higher values for all the tested pollutants in the area located close to the plant, except for *A. fumigatus*. In the remaining three consecutive surveys, no considerable differences were found between points located near and far from the plant. However, a certain increase of fungi (at 25 °C) levels was observed in summer collections (1311 vs. 570 cfu m⁻³ and 1548 vs. 945 cfu m⁻³ in 2008 and 2009, respectively), which was not so evident in winter. In addition to the comparison with reference values, the pattern of environmental concentrations of bioaerosols according to the distance to the MSWI was also studied in detail. No significant correlations were found between pollutant levels and distance to the plant for any of the agents. On the other hand, none of the wind directions presented significant higher concentrations of microbiological pollutants, indicating the lack of wind prevalence. Only in the first survey, a certain increase of an indicator agent (total bacteria) was detected at downwind sites closest to the plant (Vilavert et al., 2009a). In general terms, these results indicate that the MSWI does not have influence on the levels of microbiological pollutants found in the surrounding.

The influence of waste management plants as important releasers of a wide range of different microbiological agents has been largely established. The proximity of these facilities to population centers, together with the aerosolization of microbial pathogens, endotoxins, odors, and dust particles derived from the generation and handling of waste material (Pillai and Ricke, 2002), means a notable concern for residents living nearby. Generally, investigations have focused on assessing the occupational exposure to bioaerosols and characterizing the biorisks inside waste treatment facilities. Indoor information around the levels of bacteria and fungi in these plants is notable in the scientific literature. A special emphasis has been put on composting and/or MBT plants, which openly manage large amounts of organic wastes. In some of these

studies, outdoor concentrations have been typically used for comparative purposes (Jo and Kang, 2006; Schlosser et al., 2009; del Cimmuto et al., 2010). A few studies have focused on analyzing bioaerosol levels in populated neighborhoods. The current results are typical from residential areas. Similar concentrations to those obtained near the MSWI of Tarragona were reported in urban samples from Berlin (Germany), Madrid (Spain) and California (USA), regarding total/gram-negative bacteria or *A. fumigatus* (Zucker and Müller, 2004; Guinea et al., 2006; Chen and Hildemann, 2009). In a 2000-samples study across the whole the USA (Shelton et al., 2002), median concentrations of outdoor airborne *A. fumigatus* ranged from 12 to 18 cfu m⁻³, largely higher than the current levels found near the MSWI of Tarragona. Bioaerosols have been investigated in only a few incineration plants. All these investigations have focused on indoor levels. In the Taichung (Taiwan) refuse facility, total bacteria concentrations were found to be 2.2×10^3 and 2.5×10^3 cfu m⁻³ in daytime and night-time, respectively, during the summer season (Wang et al., 2007). Recently, Heo et al. (2010) found levels of around 500 cfu m⁻³ in the waste incinerator of Gwangju (Korea). By contrast, and to the best of our knowledge, this is one of the first attempts to report temporal trends of bioaerosols in the vicinity of a MSWI.

Unlike many chemical pollutants, legislation to limit the air content of bioaerosols is very scarce. In fact, no thresholds have been established for environmental concentrations of bacteria and/or fungi. In fact, there are only a few recommendations of indoor levels for preventive purposes in the workplace. Thus, the American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) established a guideline of 10^2 – 10^3 cfu m⁻³ for total fungi. Other guidelines were set at 10^2 – 10^3 and 10^2 – 10^3 cfu m⁻³ for total and gram-negative bacteria, respectively (UK HSE, 2003). Our current concentrations are far below these ranges.

Table 2

Mean concentrations of microbiological (in cfu m⁻³) and chemical (µg m⁻³) pollutants in two different areas: vicinity of the MSWI and background sites.

Campaign	Pollutants	Vicinity of the MSWI	Background sites	
December '07	Total bacteria	207	105	
	Gram-negative bacteria	3	2	
	Fungi 25 °C	1875	1778	
	Fungi 37 °C	245	152	
	<i>A. fumigatus</i> 25 °C	3	4	
	<i>A. fumigatus</i> 37 °C	4	10	
	∑ VOCs	20.6	8.9	
	∑ BTEX	19.2	8.3	
	June '08	Total bacteria	234	474
		Gram-negative bacteria	ND	3
Fungi 25 °C		1311	570	
Fungi 37 °C		149	119	
<i>A. fumigatus</i> 25 °C		2	1	
<i>A. fumigatus</i> 37 °C		1	ND	
∑ VOCs		8.4	8.5	
∑ BTEX		6.9	8.1	
December '08		Total bacteria	251	297
		Gram-negative bacteria	9	15
	Fungi 25 °C	949	1397	
	Fungi 37 °C	87	112	
	<i>A. fumigatus</i> 25 °C	1	ND	
	<i>A. fumigatus</i> 37 °C	0	ND	
	∑ VOCs	8.4	4.5	
	∑ BTEX	6.9	4.1	
	June '09	Total bacteria	395	360
		Gram-negative bacteria	1	2
Fungi 25 °C		1548	945	
Fungi 37 °C		92	77	
<i>A. fumigatus</i> 25 °C		ND	ND	
<i>A. fumigatus</i> 37 °C		ND	ND	
∑ VOCs		8.9	8.7	
∑ BTEX		7.6	8.1	

ND: Non-detected.

The sum of 19 VOCs found in four sampling campaigns around the MSWI of Tarragona is summarized in Table 1. The highest mean concentration of VOCs was found in the first camping (18.2 µg m⁻³), with values ranging from 0.9 to 121.2 µg m⁻³. Afterwards, the mean VOC levels showed a non-significant 2-fold decrease, remaining rather similar between the second and fourth surveys. However, using median concentrations, no notable differences were noted when comparing the results of different campaigns (median range: 5.9–8.4 µg m⁻³). The detailed profile of the mean concentrations of the 19 VOCs under study is depicted in Fig. 2. Toluene was the predominant compound, while BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, *m,p*-xylene, and *o*-xylene) meant between 83% and 93% of the total concentration of VOCs.

Similarly to bioaerosols, VOC concentrations at sampling points near the MSWI were compared with those corresponding to background areas (Table 2). Although with differences non-statistically significant, the levels of VOCs were higher near the MSWI in winter (20.6 vs. 8.9 µg m⁻³ in 2007, and 8.4 vs. 4.5 µg m⁻³ in 2008). In contrast, summer campaigns presented slightly lower levels of chemical pollutants in the vicinity of the MSWI than at farthest points. A negative correlation between temperature and ambient levels of VOCs was previously reported (Gallego et al., 2008). These higher concentrations of volatile chemicals in winter times could be linked to a decrease of the solar radiation and the photochemical reactivity, as well as a raise of heat and fuel consumption (Ras et al., 2010). These processes could have a notable influence because of not only the large number of facilities located in the same industrial park as the MSWI, but also the heavy traffic in the same zone. In addition to the comparison of BTEX concentrations between near and far sites, a close study of the levels of pollution according to wind direction and the distance to the plant

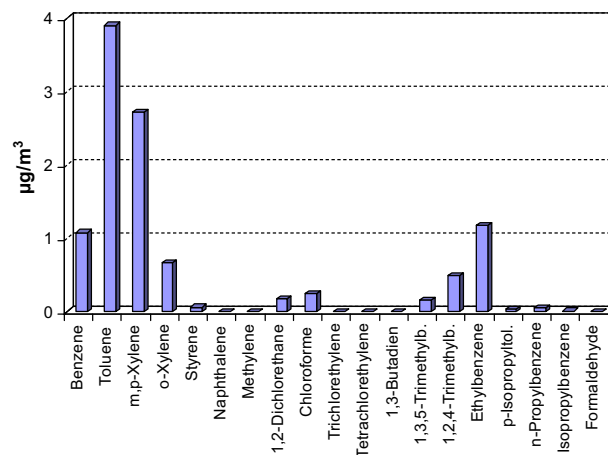


Fig. 2. Profile of VOCs in air samples collected around the MSWI of Tarragona.

was performed (Fig. 3). No significant differences were observed for any of the parameters. In conclusion, no seasonal and/or temporal trend in the levels of VOCs was seen. These results are similar to those previously reported for PCDD/Fs and metals potentially emitted by the stack of the same incinerator (Vilavert et al., 2009b), indicating that, as for those chemicals, the environmental impact of the MSWI of Tarragona is not significant in terms of VOCs and bioaerosols.

As the number of studied VOCs may be highly variable, depending on a number of factors such as analytical performance or sampling cartridges, the comparison with other studies can be somehow difficult. However, taking into account that BTEX are not only the most frequently analyzed compounds, but they make the greatest contribution to the total (Baroja et al., 2005; Ras et al., 2009), the comparison among studies may be done by considering BTEX concentrations only. In the current investigation, mean levels of these compounds ranged from 6.3 to 17.0 µg m⁻³. These levels are similar to those found in rural areas of Barcelona (Spain), when analyzing outdoor BTEX concentrations (Gallego et al., 2008). Recently, Pérez-Rial et al. (2009) analyzed the levels of BTEX in 1200 air samples of a suburban area in the outskirts of the city of A Coruña (NW of Spain). These investigators reported concentrations only slightly lower than those found in the present study. However, top values were registered when the wind blew from an industrial area where a MSWI is located. More closely, Ras-Malloorquí et al. (2007) carried out a very comprehensive study to monitor the environmental levels of VOCs in urban zones of Tarragona, close to the facility here under evaluation, obtaining concentrations between 12 and 270 µg m⁻³. Nowadays, benzene is the single compound for which a threshold value (5 µg m⁻³) has been legislated. When analyzing the 80 air samples collected near the MSWI, none of them exceeded that guideline, as the maximum concentration was 4.3 µg m⁻³.

To assess jointly the chemical and microbiological pollution near the MSWI, a Self-Organizing Map (SOM) was executed with data corresponding to 19 individual VOCs and six indicator bioaerosols. A rectangular grid with 96 units (12 vertical × 8 horizontal) was built. In order to create a robust map, the learning phase was broken down with 10 000 steps, and the tuning phase, with 10 000 steps more. The SOM results, including the map and the component planes (c-planes), are shown in Fig. 4. To interpret the results, SOM visualization process starts with the map itself. SOM is composed by several nodes (whose total number depends on data amount), and each of those has a specific weight. SOM can be divided into so many c-planes as data variables (20 in the present study, as undetected compounds – naphthalene,

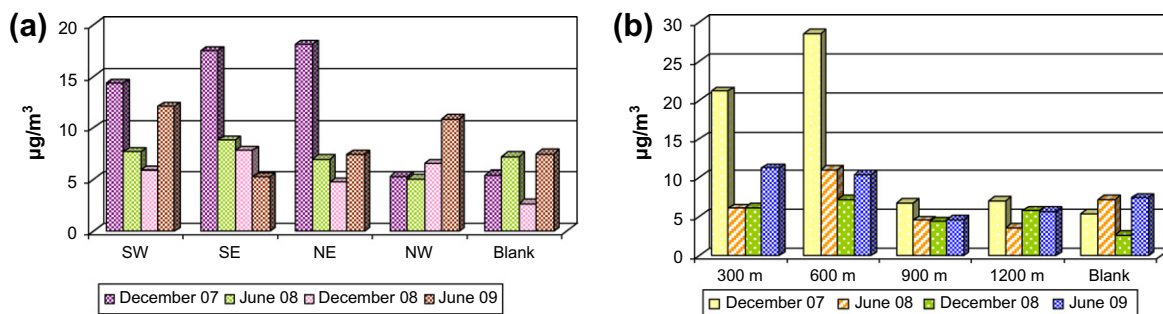


Fig. 3. Air median BTEX concentrations (in $\mu\text{g m}^{-3}$) according to the direction (a) and distance (b) from the MSWI of Tarragona.

methylene chloride, tetrachloroethylene, 1,3-butadiene and formaldehyde – were not considered), representing the variable contribution to each node in the map (Mari et al., 2010). Apart from the *c*-planes, the *U*-matrix, which is a representation of the average distance between the node and its closest neighbors, is also commonly given. Colors indicate the value of the component in that unit, while numbers in the *c*-planes *y*-axis show the range of concentrations (in $\mu\text{g m}^{-3}$ or cfu m^{-3} for VOCs and bioaerosols, respectively). Hexagons at the same place on different component planes correspond to the same map unit, showing the levels of the components in the weight vector of that unit. The Kohonen's map did not indicate any seasonal, temporal and/or spatial trends, as no clusters were formed according to the collection season, campaign and/or location. Moreover, the behavior of microbiological and chemical parameters presented important differences. None of the variables was assigned as an indicator of the global pollution. Therefore, a reduction in the number of pollutants analyzed would not be desirable.

Based on the concentrations of VOCs, the non-carcinogenic and carcinogenic risks associated to exposure to these compounds were evaluated for different scenarios by considering: (a) all samples (20) per campaign, (b) the 16 sites nearest to the MSWI, (c) blank (reference) values, (d) summer campaigns, and (e) winter campaigns. Risks were calculated for each compound, the total risk being calculated as the sum of the individual risks. It is largely

known that the combined presence of toxicants may result in addition, potentiation, synergism, or antagonism of effects. In this framework, recent investigations have been performed to promote the development of weighing methodologies when assessing mixtures of pollutants. For instance, van Caneghem et al. (2010) recently applied a weighing system based on minimal risk doses or cancer potency factors when calculating the mass balance of persistent organic pollutants (POPs) in waste incinerators. Unfortunately, the evaluation of risks derived from a multichemical exposure is still source of a great uncertainty. Therefore, a simple preliminary approach to assess the joint risks was used here by summing individual risks (Linares et al., 2010) to provide an estimative value. Table 3 summarizes the non-cancer and cancer risks for the above five scenarios. None of the HQs exceeded the threshold value of 1. Individually, trimethylbenzenes and benzene showed the highest non-carcinogenic risk values. However, all of them were at least 10-times lower than the unity. Moreover, the Hazard Index ($\text{HI} = \sum \text{HQs}$) was either above the unity for all of the case-studies. This is a first indication that the MSWI of Tarragona does not mean additional non-carcinogenic risks of significance for the population living in the neighborhood. Regarding cancer risks, benzene exposure led to the highest values. Overall, the total cancer risk presented relatively low values, being most of them below the regulatory value of maximum risk, which is set at 10^{-5} by the Spanish legislation. An exception occurred when

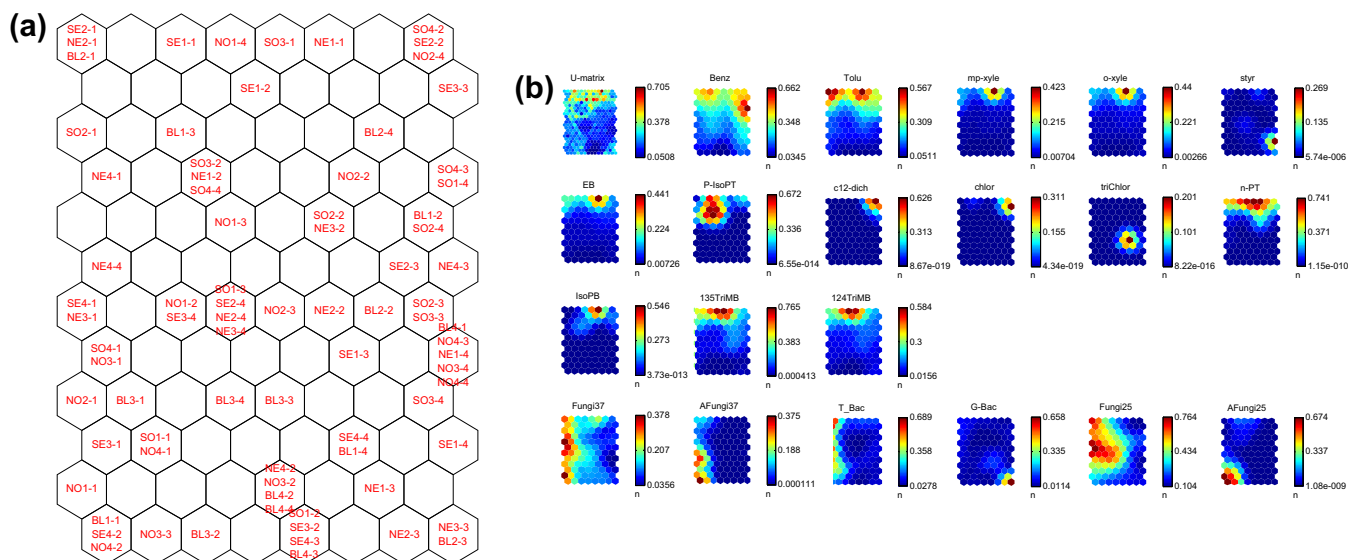


Fig. 4. SOM of chemical and microbiological pollutants in 80 air samples. Kohonen's map (a) and component planes (b). Abbreviations: Benz: benzene; Tolu: toluene; *m,p*-xyle: *m,p*-xylene; *o*-xyle: *o*-xylene; styr: styrene; EB: ethylbenzene; P-IsopPT: *p*-Isopropyltoluene; c12-dich: 1,2-dichlorethane; chlor: chloroforme; triChlor: trichlorethylene; *n*-PT: *n*-Propylbenzene; IsoPB: isopropylbenzene; 135TriMB: 1,3,5-trimethylbenzene; 124TriMB: 1,2,4-trimethylbenzene; Fungi37: Fungi at 37 °C; AFungi37: *A. fumigatus* at 37 °C; T_Bac: total bacteria; G-Bac: gram-negative bacteria; Fungi25: Fungi at 25 °C; AFungi25: *A. fumigatus* at 25 °C.

Table 3
Human health risks (unitless) derived from the exposure to VOCs for different scenarios.

	Non-carcinogenic risk					Carcinogenic risks				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
Benzene	4.70E-02	3.80E-02	2.70E-02	3.70E-02	3.50E-02	4.70E-06	3.80E-06	2.70E-06	3.70E-06	3.50E-06
Toluene	6.10E-04	8.00E-04	7.10E-04	8.60E-04	7.00E-04	–	–	–	–	–
Ethylbenzene	1.00E-03	1.30E-03	8.10E-04	1.40E-03	8.30E-04	1.10E-06	1.40E-06	8.60E-07	1.40E-06	8.90E-07
<i>m,p</i> -Xylene	2.50E-03	4.30E-03	2.10E-03	4.80E-03	2.30E-03	–	–	–	–	–
<i>o</i> -Xylene	6.90E-04	1.00E-03	6.60E-04	2.10E-03	6.50E-04	–	–	–	–	–
Styrene	2.30E-04	7.70E-05	1.30E-05	2.10E-04	1.10E-04	–	–	–	–	–
Naphthalene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Methylene chloride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-Dichloroethane	8.30E-05	9.10E-05	ND	ND	1.40E-04	2.20E-06	2.40E-06	ND	ND	3.60E-06
Chloroforme	ND	3.20E-03	ND	6.90E-04	7.90E-04	ND	3.00E-06	ND	6.70E-07	7.60E-07
Trichlorethylene	–	–	–	–	–	ND	4.00E-09	ND	3.20E-07	ND
Tetrachlorethylene	ND	ND	ND	2.80E-05	ND	ND	ND	ND	1.90E-08	ND
1,3-Butadiene	ND	ND	ND	ND	ND	–	–	–	–	–
1,3,5-Trimethylbenzene	1.90E-02	2.80E-02	1.70E-02	2.20E-02	2.10E-02	–	–	–	–	–
1,2,4-Trimethylbenzene	8.10E-02	7.50E-02	4.80E-02	5.50E-02	6.90E-02	–	–	–	–	–
<i>p</i> -Isopropyltoluene	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>n</i> -Propylbenzene	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Isopropylbenzene	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Formaldehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total risk*	0.15	0.15	0.096	0.12	0.13	8.00E-06	1.10E-05	3.60E-06	6.20E-06	8.80E-06

A: 20 sampling points per campaign ($n = 80$); B: 16 sampling points near the facility ($n = 64$); C: reference sites ($n = 16$); D: summer values ($n = 40$); E: winter values ($n = 40$).
ND: Non-detected.

* Total risk of the whole individual compounds.

only the 16 nearest points to the MSWI were considered (1.1×10^{-5}). Notwithstanding, it would not be of concern as risk levels between 10^{-4} and 10^{-6} have been reported as assumable, taking into account that cancer risk is highly dependent on personal characteristics (US EPA, 1996). In summary, the current exposure to carcinogenic VOCs does not mean additional risks for the people living near the MSWI.

4. Conclusions

The results of the present study indicate that the environmental impact of the MSWI of Tarragona, in terms of concentrations of VOCs and bioaerosols, is rather low. The comparison with reference values, together with the application of ANN techniques, clearly shows that the MSWI should not mean any influence on the chemical and microbiological pollution in the surrounding environment. The seasonal study of the results showed significantly higher levels of gram-negative bacteria in winter, contrasting with the increase of the airborne amount of total bacteria in summer. In turn, a continuous temporal reduction of the concentrations of *A. fumigatus* was noted. The levels of VOCs showed a notable decrease since the first survey (December 2007), remaining similar in the last three campaigns. The concentrations found near the waste incinerator were actually typical of suburban areas, when compared with values from the scientific literature. Furthermore, human exposure to these contaminants would not pose non-carcinogenic or carcinogenic health risks. In 1995, a wide environmental surveillance program was initiated in the MSWI aimed at monitoring the concentrations of PCDD/Fs and metals in the vicinity of the facility. That program, which is still ongoing, has allowed the acquisition of a large set of temporal data concerning the levels of micro-pollutants in environmental matrices (soil, vegetation and ambient air). Therefore, the amount of information concerning the state-of-pollution in the vicinity of this MSWI is impressive, including PCDD/Fs, heavy metals, VOCs, and microbial agents. Further studies will also include the analysis of other POPs, such as polychlorinated biphenyls (PCBs) or polychlorinated naphthalenes (PCNs). This considerable amount of data, together with those from the Department of Environment of the Autonomous Government of

Catalonia (Generalitat de Catalunya), which is the responsible of monitoring the air quality through the analysis of inorganic gasses in ambient air, will provide important information regarding the multipollutant integral exposure of the local population. Further investigations will be also aimed at assessing the human health risks derived from exposure to the mixture of the pollutants evaluated in the environmental programs performed near the MSWI of Tarragona, either considering cumulative exposure or synergistic/antagonistic effects.

Acknowledgments

Financial support was provided by SIRUSA, Tarragona, Spain. Beatriz Millán is acknowledged for their technical assistance for the sampling.

References

- Baroja, O., Rodriguez, E., Gomez De Balugera, Z., Goicolea, A., Unceta, N., Sampedro, C., Alonso, A., Barrio, R.J., 2005. Speciation of volatile aromatic and chlorinated hydrocarbons in an urban atmosphere using TCT-GC/MS. *J. Environ. Sci. Health A* 40, 343–367.
- Chen, Q., Hildemann, L.M., 2009. Size-resolved concentrations of particulate matter and bioaerosols inside versus outside of homes. *Aerosol Sci. Technol.* 43, 699–713.
- Cheng, H., Hu, Y., 2010. Curbing dioxin emissions from municipal solid waste incineration in China: re-thinking about management policies and practices. *Environ. Pollut.* 158, 2809–2814.
- del Cimmuto, A., D'Acunzo, F., Marinelli, L., de Giusti, M., Boccia, A., 2010. Microbiological air quality in an urban solid waste selection plant. *Ital. J. Public Health* 7, 20–27.
- Déportes, I., Benoit-Guyod, J.-L., Zmirou, D., 1995. Hazard to man and the environment posed by the use of urban waste compost: a review. *Sci. Total Environ.* 172, 197–222.
- Domingo, J.L., Nadal, M., 2009. Domestic waste composting facilities: a review of human health risks. *Environ. Int.* 35, 382–389.
- Durmusoglu, E., Taspinar, F., Karademir, A., 2010. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. *J. Hazard. Mat.* 176, 870–877.
- Eitzer, B.D., 1995. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ. Sci. Technol.* 29, 896–902.
- Fischer, G., Müller, T., Ostrowski, R., Dott, W., 1999. Mycotoxins of *Aspergillus fumigatus* in pure culture and in native bioaerosols from compost facilities. *Chemosphere* 38, 1745–1755.
- Gallego, E., Roca, F.X., Guardino, X., Rosell, M.G., 2008. Indoor and outdoor BTX levels in Barcelona City metropolitan area and Catalan rural areas. *J. Environ. Sci.* 20, 1063–1069.

- Giusti, L., 2009. A review of waste management practices and their impact on human health. *Waste Manage.* 29, 2227–2239.
- Guinea, J., Peláez, T., Alcalá, L., Bouza, E., 2006. Outdoor environmental levels of *Aspergillus* spp. Conidia over a wide geographical area. *Med. Mycol.* 44, 349–356.
- Heo, Y., Park, J., Lim, S.I., Hur, H.G., Kim, D., Park, K., 2010. Size-resolved culturable airborne bacteria sampled in rice field, sanitary landfill, and waste incineration sites. *J. Environ. Monit.* 12, 1619–1624.
- Jo, W.K., Kang, J.H., 2006. Workplace exposure to bioaerosols in pet shops, pet clinics, and flower gardens. *Chemosphere* 65, 1755–1761.
- Linares, V., Perelló, G., Nadal, M., Gómez-Catalán, J., Llobet, J.M., Domingo, J.L., 2010. Environmental versus dietary exposure to POPs and metals: a probabilistic assessment of human health risks. *J. Environ. Monit.* 12, 681–688.
- Mari, M., Ferré-Huguet, N., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2007. Temporal trends in metal concentrations in soils and herbage collected near a municipal waste incinerator: Human health risks. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 13, 457–472.
- Mari, M., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2010. Application of self-organizing maps for PCDD/F pattern recognition of environmental and biological samples to evaluate the impact of a hazardous waste incinerator. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3162–3168.
- Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2004. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environ. Pollut.* 132, 1–11.
- Pérez-Rial, D., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., 2009. Temporal distribution, behaviour and reactivities of BTEX compounds in a suburban Atlantic area during a year. *J. Environ. Monit.* 11, 1216–1225.
- Persoons, R., Parat, S., Stoklov, M., Perdrix, A., Maitre, A., 2010. Critical working tasks and determinants of exposure to bioaerosols and MVOC at composting facilities. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 213, 338–347.
- Pierucci, P., Porazzi, E., Martínez, M.P., Adani, F., Carati, C., Rubino, F.M., Colombi, A., Calcaterra, E., Benfenati, E., 2005. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. *Chemosphere* 59, 423–430.
- Pillai, S.D., Ricke, S.C., 2002. Bioaerosols from municipal and animal wastes: background and contemporary issues. *Can. J. Microbiol.* 48, 681–696.
- Ras-Mallorquí, M.R., Marcé-Recasens, R.M., Borrull-Ballarín, F., 2007. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 72, 941–950.
- Ras, M.R., Marcé, R.M., Borrull, F., 2009. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region. *Sci. Total Environ.* 407, 4312–4319.
- Ras, M.R., Marcé, R.M., Borrull, F., 2010. Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. *Environ. Monit. Assess.* 161, 389–402.
- Schlosser, O., Huyard, A., Cartnick, K., Yañez, A., Catalán, V., Quang, Z.D., 2009. Bioaerosol in composting facilities: occupational health risk assessment. *Water Environ. Res.* 81, 866–877.
- Schuhmacher, M., Jones, K.C., Domingo, J.L., 2006. Air–vegetation transfer of PCDD/PCDFs: an assessment of field data and implications for modeling. *Environ. Pollut.* 142, 143–150.
- Shelton, B.G., Kirkland, K.H., Flanders, W.D., Morris, G.K., 2002. Profiles of airborne fungi in buildings and outdoor environments in the United States. *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 1743–1753.
- Tsai, C.J., Chen, M.L., Chang, K.F., Chang, F.K., Mao, I.F., 2009. The pollution characteristics of odor, volatile organochlorinated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from plastic waste recycling plants. *Chemosphere* 74, 1104–1110.
- UK HSE, 2003. Occupational and environmental exposure to bioaerosols from composts and potential health effects—a critical review of published data. Research report 130. Health and Safety Executive, London, UK.
- US EPA, 1996. Soil Screening Guidance: Technical Background Document. EPA/540/R-95/128. Office of Solid Waste and Emergency Response. US Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- US EPA, 2009. Risk Assessment Guidance for Superfund, vol. I. Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment). EPA-540-R-070-002. US Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Van Caneghem, J., Block, C., Van Brecht, A., Wauters, G., Vandecasteele, C., 2010. Mass balance for POPs in hazardous and municipal solid waste incinerators. *Chemosphere* 78, 701–708.
- Vilavert, L., Nadal, M., Inza, I., Figueras, M.J., Domingo, J.L., 2009a. Baseline levels of bioaerosols and volatile organic compounds around a municipal waste incinerator prior to the construction of a mechanical–biological treatment plant. *Waste Manage.* 29, 2454–2461.
- Vilavert, L., Nadal, M., Mari, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2009b. Modification of an environmental surveillance program to monitor PCDD/Fs and metals around a municipal solid waste incinerator. *J. Environ. Sci. Health A* 44, 1343–1352.
- Wang, C.C., Fang, G.C., Lee, L., 2007. Bioaerosols study in central Taiwan during summer season. *Toxicol. Ind. Health* 23, 133–139.
- Zucker, B.A., Müller, W., 2004. Airborne endotoxins and airborne gram-negative bacteria in a residential neighborhood. *Water Air Soil Pollut.* 158, 67–75.

Discussió Article 3

Les concentracions de bioaerosols en mostres d'aire recollides al voltant de Sirusa han variat entre <2 i 1427 ufc/m³ (*Aspergillus fumigatus* i fongs a 25°C, respectivament). Les concentracions dels diferents contaminants microbiològics no han mostrat cap tendència definida depenent de les diferents direccions estudiades. Tot i que la direcció predominant del vent en la zona d'estudi és la NO, i com a conseqüència els valors més elevats caldria esperar trobar-los en la direcció oposada SE, les concentracions més elevades d'agents microbiològics no s'han observat en aquesta direcció, excepte en el cas dels fongs a 25°C. Els nivells de contaminants microbiològics tampoc han presentat cap perfil definit sobre les diferents distàncies en què predominen.

D'altra banda, la concentració mitjana de COVs ha estat de 8.9 µg/m³. S'han trobat concentracions més elevades de COVs en els punts més propers a la planta (300 i 600 m) i en la direcció SO. Tanmateix, l'impacte seria molt reduït pel fet que les diferències amb la zona control no són significatives. Així doncs, es pot concloure que l'estat actual de contaminació per bioaerosols i COVs a les rodalies de la incineradora de residus urbans de Tarragona, és baix.

En general, no s'han observat tendències temporals o estacionals en els diferents contaminants microbiològics i químics analitzats, amb l'excepció dels bacteris gram negatius, per als quals s'han establert nivells més elevats en les recollides hivernals. L'estudi particular d'avaluació de riscos ha indicat que les actuals concentracions de COVs a les rodalies de la planta incineradora no suposen un risc cancerigen i no-cancerigen addicional per a la població resident, essent els riscos assumibles segons els estàndards reguladors internacionals.

De fet, les actuals concentracions tant de contaminants microbiològics com de COVs al voltant de la planta incineradora es troben en la part baixa del rang quan es comparen amb les obtingudes per altres investigadors en zones pròximes a plantes de compostatge o tractament mecànic-biològic, així com en àrees industrials i urbanes de diferents indrets nacionals i internacionals.

Amb aquesta campanya finalitza l'estudi blanc, previ a l'adaptació de la planta incineradora als requeriments de la Directiva Marc de Residus. Amb posterioritat, es realitzarà la 2^a fase, la qual permetrà determinar qualssevol incidències que el nou procés pugui tenir sobre l'entorn i la salut humana relacionat amb la potencial variació de les emissions dels contaminants químics (COVs) i microbiològics en estudi.

Capítol V. Incineradora de residus industrials de Constantí

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Resum Article 4

Des de 1999, Constantí acull l'únic Ecoparc de residus industrials (ERI) de l'Estat Espanyol. Abans de la seva construcció, es va iniciar un programa de vigilància per controlar les concentracions de dibenzo-*p*-dioxines i dibenzofurans (PCDD/Fs) als voltants de la instal·lació. El 2008, es van recollir 40 mostres de sòl i 40 mostres de vegetació i se'n va determinar el contingut de PCDD/Fs. La concentració mitjana de PCDD/Fs en mostres de sòl va ser de 0.49 ng I-TEQ /kg. Tot i que es va produir una disminució no significativa del 44% pel que fa a l'estudi pre-operacional, en alguns llocs específics es van trobar fluctuacions importants dels nivells de PCDD/Fs al llarg del temps. Conseqüentment, un any després (2009) es va realitzar un nou estudi eliminant certs punts de mostreig amb valors inconstants, que majoritàriament van coincidir amb zones urbanes. El 2009, el nivell mitjà de PCDD/Fs en sòls va ser de 0.42 ng I-TEQ/kg. En contrast, els nivells mitjans de PCDD/Fs en mostres de vegetació va ser de 1.11 ng I-TEQ/kg, la qual cosa va comportar un augment significatiu comparant amb estudis anteriors (rang mediana: 0.21-0.25 ng I-TEQ/kg). No obstant això, aquest augment es va observar de manera uniforme en tota la zona de mostreig, confirmant així que la manca de precipitacions fou un paràmetre clau per a la disminució de dilució de la planta i del rentat dels contaminants en la vegetació. Això indica que, a ser possible en els programes de vigilància, la informació ha de ser obtinguda de fonts diferents perquè l'ús d'un sol compartiment pot produir interpretacions errònies importants a l'hora d'avaluar les tendències temporals dels contaminants ambientals. Els resultats de l'avaluació de riscos sobre la salut van indicar que les concentracions actuals d'aquests contaminants no suposen cap risc carcinogènic o no carcinogènic addicional per a aquelles persones que viuen prop de l'Ecoparc de residus Industrials de Constantí.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

**Article 4: “Monitoring temporal trends in environmental levels of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans: Results from a 10-year surveillance program of a hazardous waste incinerator”
Publicat a: Archives of Environmental Contamination and Toxicology
59 (4): 521-531 (2010)**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Monitoring Temporal Trends in Environmental Levels of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans: Results From a 10-Year Surveillance Program of a Hazardous Waste Incinerator

Lolita Vilavert · Martí Nadal · Montse Mari ·
Marta Schuhmacher · José L. Domingo

Received: 2 March 2010 / Accepted: 2 April 2010 / Published online: 18 April 2010
© Springer Science+Business Media, LLC 2010

Abstract The only hazardous waste incinerator (HWI) in Spain has been operating in Constantí (Tarragona County, Catalonia) since 1999. Before its construction, a surveillance program was initiated to monitor the concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in the neighborhood of the facility. In 2008, 40 soil and 40 vegetation samples were collected and PCDD/F levels determined. The median PCDD/F concentration in soil was 0.49 ng international toxic equivalents (I-TEQ)/kg. Although it meant a nonsignificant decrease of 44% with respect to the preoperational survey, important fluctuations of the levels of PCDD/Fs through time were found in some specific sites. Therefore, a new survey was performed 1 year later (2009) by deleting those sampling sites with inconstant values, which mostly coincided with urban zones. In 2009, the median level of PCDD/Fs in soils was found to be 0.42 ng I-TEQ/kg. In contrast, median PCDD/F levels in vegetation were 1.11 ng I-TEQ/kg, a significant increase compared with previous surveys (range of the median 0.21–0.25 ng I-TEQ/kg). However, this increase was uniformly observed in the entire sampling area, suggesting that lack of rainfall was a key parameter for

decreasing plant dilution and wash-up of pollutants on vegetation. This indicates that in surveillance programs, information must be obtained from different sources because the use of a single compartment may yield significant misinterpretation when evaluating temporal trends of environmental pollutants. Human health risks derived from exposure to PCDD/Fs were also assessed for the local population. The results indicated that current concentrations of these contaminants do not pose any additional carcinogenic or noncarcinogenic risk for those people living near the HWI.

The European Union (EU) generates 1.3 billion tons of waste annually, of which approximately 40 million tons are hazardous waste (European Commission 2010). In recent years, incineration has become one of the most widely used alternatives for the management of hazardous materials. However, combustion industrial processes have been determined to generate a number of pollutants, including inorganic and organic chemicals. Among these, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), which are characterized by their toxicity to humans and animals, their ability to bioaccumulate, and their persistence in the environment (Loganathan et al. 2008), have raised considerable concern among the population (Kulkarni et al. 2008; Mari and Domingo 2010). Once emitted to the atmosphere, PCDD/Fs are dispersed through the environment and accumulate in soils and vegetation, thereby easily reaching the food chain (Domingo et al. 1999a, b; Esposito et al. 2009). Atmospheric deposition is an important pathway for the loading of PCDD/Fs to environmental sinks, such as soils (Ren et al. 2007), in which they accumulate by remaining strongly adsorbed to the organic matter. Therefore, soil is a typical long-term accumulative matrix for PCDD/Fs

L. Vilavert · M. Nadal · M. Mari · M. Schuhmacher ·
J. L. Domingo (✉)
Laboratory of Toxicology and Environmental Health, School
of Medicine, IISPV, Universitat Rovira i Virgili, 43201 Reus,
Catalonia, Spain
e-mail: joseluis.domingo@urv.cat

M. Mari · M. Schuhmacher
Environmental Engineering Laboratory, Departament
d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili,
43007 Tarragona, Catalonia, Spain

(Schuhmacher et al. 1997). In contrast, vegetation, which receives inputs of airborne PCDD/Fs by way of gas phase, particulate dry matter, and wet deposition (Meneses et al. 2004), seems to be a better monitor by which to register changes occurring during shorter periods of time (Schuhmacher et al. 2006).

Because of the social concern about municipal solid and hazardous waste incinerators (MSWIs and HWIs), legislative restrictions concerning the release of PCDD/Fs by these facilities have been implemented since the mid-1990s. In fact, incineration is currently the only industrial sector whose PCDD/F stack emissions are regulated by the EU (2000/76/CE Directive): maximum levels have been set at 0.1 ng toxic equivalents (TEQ)/Nm³. As a consequence of adaptation to these growing policies, the importance of MSWIs and HWIs as environmental sources of PCDD/Fs has decreased significantly (Vilaverde et al. 2009). In contrast, the incidence of other potential PCDD/F sources, such as forest fires and especially traffic (Kuykendall et al. 2009; Šídlová et al. 2009), is still quite important (United States Environmental Protection Agency [USEPA] 2005; Wang et al. 2009).

In 1999, the first (and only to date) HWI in Spain started operating in Constantí (Tarragona County, Catalonia). Previous to starting regular operations, a wide environmental and biologic surveillance program was initiated to control pollution in the surroundings as well as to assess the human health risks potentially derived from exposure to PCDD/Fs and heavy metals emitted by the HWI. The levels of PCDD/Fs in biologic monitors (plasma, breast milk, and adipose tissue) from nonoccupationally exposed individuals living nearby were analyzed (Schuhmacher et al. 1999a, b, c). Subsequently, in 2003 and 2008, second and third surveys, respectively, were carried out to assess the temporal trends in those levels (Nadal et al. 2008, 2009a; Schuhmacher et al. 2009a).

In contrast, an ongoing environmental monitoring program, including a periodic analysis of PCDD/Fs and metals in soil and vegetation collected in the vicinity of the HWI (Ferré-Huguet et al. 2006; Nadal et al. 2005), has been conducted since 1996. When the first survey was finished (1996–2003), it was decided to continue the surveillance program by alternately analyzing concentrations of target pollutants in the same environmental monitors. The first results of the second survey (2004 and 2005) were recently reported (Ferré-Huguet et al. 2007; Mari et al. 2007). The present study was aimed at measuring PCDD/F environmental concentrations during the last period of the survey (2007 and 2008). Data on a subsequent study (2009) performed after partial modification of the sampling approach are also reported. The temporal evolution of the human health risks derived from exposure to PCDD/Fs by the local population is also presented.

Materials and Methods

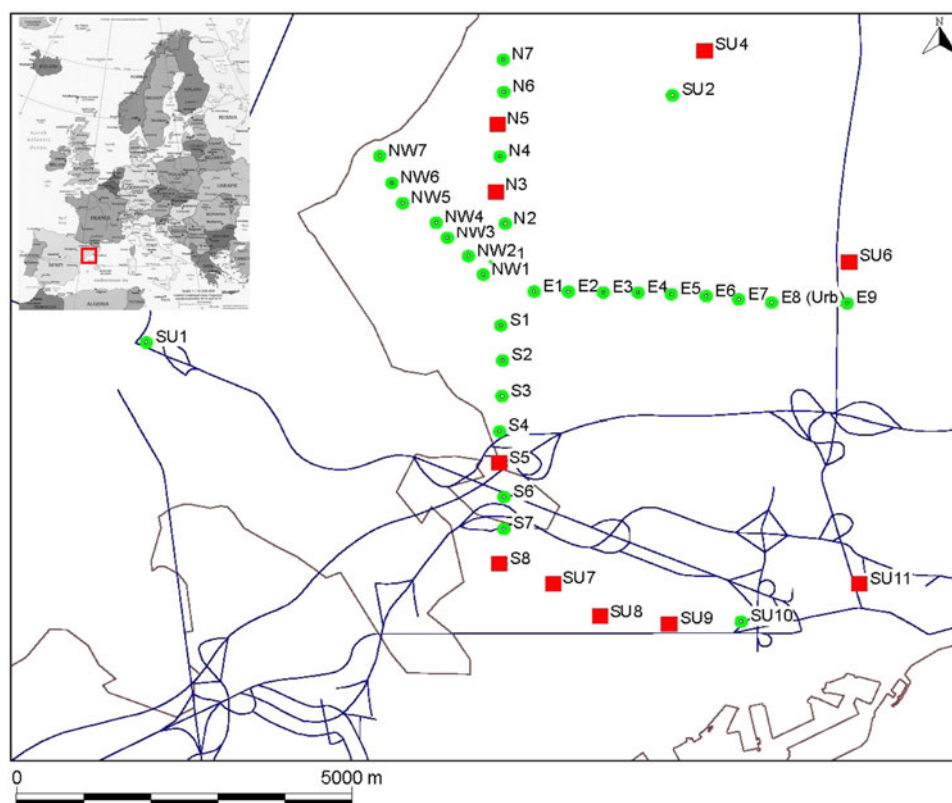
Sampling

In April 2008, 40 herbage (*Piptatherum paradoxum* L.) and soil samples were collected from the surroundings of the HWI of Constantí (Catalonia, Spain). Sampling sites were the same as those corresponding to the baseline and subsequent studies (Domingo et al. 2002; Mari et al. 2007, 2009; Schuhmacher et al. 1997, 1998a, b, 2000). These sites were situated, within a 7-km radius, at different distances (500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, and >4000 m) and directions (east, north, northwest, and south) from the HWI (Fig. 1). Approximately 150 g herbage samples were collected at each sampling site by cutting at a height of approximately 4 cm from the ground. Samples were immediately packed in aluminum foil, and on arrival at the laboratory they were dried at room temperature and packed until analysis. Surface (upper 3 cm) soils were collected as bulk samples of 500 g, representing an area of approximately 10 m², and stored in polyethylene bags. They were also dried at room temperature and homogenized by sieving through a 2-mm mesh screen. In April 2009, a soil-monitoring survey was carried out. A detailed study of the 40 previously considered sampling points showed that 10 of them had fluctuant values, suggesting a potential significant impact of local sources. Consequently, the environmental monitoring program was changed by decreasing the number of soil samples to 30. The modification of surveillance programs has proven to be successful in those cases in which it is necessary to extend the amount of data and/or there is redundant information (Vilaverde et al. 2009). Among the 30 total samples, 26 corresponded to rural areas, whereas the remaining 4 samples were collected in zones considered to be urban. As commented previously, it must be noted that traffic is a significant source of environmental PCDD/Fs (Šídlová et al. 2009; Wang et al. 2009).

Analytic Procedure

The 2,3,7,8-substituted congeners of PCDD/Fs in soil and herbage samples were quantified by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) according to USEPA method 1613. Approximately 40 g (dry weight) soil or vegetation were used. A mixture of ¹³C₁₂-labeled standards was added before Soxhlet extraction with toluene for a minimum of 20 h. The extract was subsequently subjected to an acid/base cleanup procedure followed by microcolumns of silica gel and alumina. HRGC/HRMS analysis was carried out using a Fisons CE 8000 GC coupled with a VG Autospec Ultima system (electron ionization and multiple ion detection mode, with resolution at 10,000). An RTX-5MS column was used. For detection, at least two masses (M⁺ and M2⁺; M2⁺ and

Fig. 1 Area of sampling of vegetation and soil, including the 40 original sites. Squares indicate deleted sites, and circles indicate the 30 current sampling points



M4⁺, respectively) were used for each native and labeled dioxin and furan homologue group. Quantitative determinations of PCDD/Fs were performed using internal standards. Recovery percentages for the different labeled congeners ranged between 60 and 108%.

Data Analysis

To compare current results with those of previous surveys, international toxic equivalents (I-TEQ) were calculated using the toxicity equivalency factors (TEFs) established by the North American Treaty Organisation (1988). In the case that a PCDD/F congener level was lower than the respective detection limit, the concentration of that congener was assumed to be one half of the detection limit ($ND = \frac{1}{2} LOD$). Data analyses were carried out using the SPSS 17.0 statistical software package. Levene test was applied to analyze the equality of variances. Because data followed a normal distribution, one-way analysis of variance was subsequently performed. A probability of $p < 0.05$ was considered statistically significant.

Results and Discussion

The individual concentrations of PCDD/Fs (I-TEQ) in soil and vegetation samples collected from 2008 to 2009 around

the HWI of Constantí, as well as those obtained for the baseline (1998) and previous (2003 and 2007) surveys, are listed in Tables 1 and 2. Temporal trends are also shown as percentages. In 1998, PCDD/F soil concentrations ranged from 0.12 to 17.2 ng I-TEQ/kg, with median and mean values of 0.75 and 1.59 ng I-TEQ/kg, respectively. In 2003, after 4 years of regular operation, median PCDD/F concentrations in soils decreased to 0.56 ng I-TEQ/kg (mean 0.77). In 2008, PCDD/F concentrations ranged from 0.07 to 50.6 ng I-TEQ/kg, with mean and median values of 2.89 and 0.49 ng I-TEQ/kg, respectively. Especially high levels were observed in 4 specific samples (E4, E6, S5, and SV10), with a maximum concentration of 50.6 ng I-TEQ/kg. This probably indicates the close proximity of other pollution sources of unknown origin. Important fluctuations in the levels of PCDD/Fs throughout time were found in some specific sites. Considering data not only from the baseline (1998) and most recent (2008) surveys but also from intermediate studies (2001, 2004, and 2006), it was decided to decrease the total number of locations from 40 to 30. The 10 deleted sampling sites were N3, N5, S5, S8, SV4, SV6, SV7, SV8, SV9, and SV11. Among these, 6 corresponded to urban sampling sites (SV) adjacent to roads and streets, making evident the influence of traffic as an important source of PCDD/Fs (Šídlová et al. 2009; Wang et al. 2009).

In 2009, PCDD/F levels ranged from 0.09 to 2.99 ng I-TEQ/kg, with mean and median values of 0.75 and

Table 1 Temporal trends in PCDD/F concentrations in soil samples collected near the HWI of Constantí, Catalonia, Spain

PCDD/Fs (ng I-TEQ/kg)								
Sample	Distance to HWI (m)	Area	1998	2003	2008	2009	Variation (%)	
							1998–2009	2008–2009
E1	500	R	1.22	0.89	0.47	0.26	−79	−45
E2	1000	R	0.52	0.78	1.53	0.45	−13	−70
E3	1500	R	0.41	0.53	0.27	0.22	−47	−20
E4	2000	R	0.65	0.60	11.5	0.16	−76	−99
E5	2500	R	5.11	0.10	0.75	1.10	−79	46
E6	3000	R	0.40	0.10	50.6	2.99	648	−94
E7	3500	R	0.12	0.16	1.45	0.43	263	−70
E8	4000	U	1.99	0.72	1.59	0.55	−72	−65
E9	>4000	R	0.16	0.15	0.72	0.21	34	−70
N1	500	R	0.34	0.28	0.37	0.22	−35	−41
N2	1000	R	0.23	0.47	0.52	0.21	−10	−60
N3	1500	R	0.26	0.28	0.16	–	–	–
N4	2000	R	0.75	0.22	0.17	0.32	−58	89
N5	2500	R	0.13	2.39	0.07	–	–	–
N6	3000	R	0.51	0.82	0.28	0.46	−10	66
N7	3500	R	0.60	0.59	0.29	1.46	144	412
NW1	500	R	0.64	0.26	0.27	0.34	−46	27
NW2	1000	R	0.22	0.53	0.45	1.85	740	312
NW3	1500	R	0.43	0.73	0.49	0.94	119	93
NW4	2000	R	3.68	0.24	0.38	1.18	−68	212
NW5	2500	R	0.66	0.26	0.34	0.10	−84	−69
NW6	3000	R	1.07	0.43	1.65	0.87	−19	−47
NW7	3500	R	2.34	0.59	0.49	0.32	−86	−35
S1	500	R	1.10	0.91	0.44	1.82	66	312
S2	1000	R	1.02	0.23	0.89	0.24	−76	−73
S3	1500	R	0.75	0.53	0.49	0.41	−46	−18
S4	2000	R	0.45	1.14	0.25	0.09	−80	−65
S5	2500	R	1.01	1.24	25.0	–	–	–
S6	3000	R	1.00	0.61	0.27	0.19	−81	−30
S7	3500	R	0.35	0.42	0.16	0.27	−22	72
S8	4000	R	1.94	1.00	0.43	–	–	–
SV1	>4000	U	0.15	0.36	1.08	2.84	1794	163
SV2	>4000	U	2.00	0.43	1.03	0.58	−71	−44
SV4	>4000	U	3.43	0.74	1.35	–	–	–
SV6	>4000	U	3.61	2.70	0.62	–	–	–
SV7	>4000	U	2.42	3.66	1.19	–	–	–
SV8	>4000	U	17.2	2.30	0.32	–	–	–
SV9	>4000	U	3.06	0.35	0.14	–	–	–
SV10	>4000	U	0.84	0.93	5.88	1.28	53	−78
SV11	>4000	U	0.75	1.20	1.04	–	–	–
Mean			1.59	0.77	2.89	0.75	−53	−74
SD			2.79	0.75	8.84	0.77	–	–
Median			0.75	0.56	0.49	0.42	−44	−14
Minimum			0.12	0.10	0.07	0.09	−25	29
Maximum			17.2	3.66	50.6	2.99	−83	−94

R rural, U urban, E east, N north, NW northwest, S south, SV urban sites at different directions

Table 2 Temporal trends in PCDD/F concentrations in herbage samples collected near the HWI of Constantí, Catalonia, Spain

PCDD/Fs (ng I-TEQ/kg)								
Sample	Distance to HWI (m)	Area	1998	2003	2007	2008	Variation (%)	
							1998–2008	2007–2008
E1	500	R	0.21	0.23	0.22	0.29	40	34
E2	1000	R	0.32	0.22	0.31	0.47	46	51
E3	1500	R	0.19	0.16	0.56	0.23	20	–59
E4	2000	R	0.22	0.21	0.15	0.23	4	52
E5	2500	R	0.18	0.32	1.27	0.33	85	–74
E6	3000	R	0.17	0.29	0.14	0.95	459	578
E7	3500	R	0.14	0.93	0.19	0.27	91	40
E8	4000	U	0.51	0.20	0.14	0.34	–33	146
E9	>4000	R	0.43	0.23	0.43	0.83	92	92
N1	500	R	0.25	0.14	0.23	0.36	43	55
N2	1000	R	0.19	0.11	0.15	0.94	397	529
N3	1500	R	0.24	0.19	0.15	1.12	367	647
N4	2000	R	0.28	0.17	0.13	1.53	447	1078
N5	2500	R	0.30	0.21	0.19	0.84	180	342
N6	3000	R	0.27	0.14	0.51	1.22	350	138
N7	3500	R	0.19	0.21	0.17	1.74	816	924
NW1	500	R	0.52	0.32	0.23	0.24	–53	6
NW2	1000	R	0.20	0.24	0.17	0.23	13	33
NW3	1500	R	0.21	0.23	0.14	1.20	471	757
NW4	2000	R	0.32	0.23	0.26	1.13	253	334
NW5	2500	R	0.32	0.21	0.22	0.30	–7	35
NW6	3000	R	0.21	0.19	0.28	0.36	73	30
NW7	3500	R	0.48	0.22	0.43	0.60	25	39
S1	500	R	0.18	0.24	0.41	1.39	671	239
S2	1000	R	0.34	0.07	0.14	0.71	108	405
S3	1500	R	0.23	0.05	0.26	1.78	672	583
S4	2000	R	0.17	0.20	0.38	2.84	1573	648
S5	2500	R	0.19	0.14	1.19	3.60	1794	202
S6	3000	R	0.19	0.10	0.33	3.28	1628	895
S7	3500	R	0.21	0.44	0.24	2.13	913	786
S8	4000	R	0.32	0.28	0.25	2.35	636	842
SV1	>4000	U	0.18	0.33	0.27	1.25	597	365
SV2	>4000	U	2.01	0.44	0.40	0.92	–54	131
SV4	>4000	U	0.17	0.20	0.15	2.46	1347	1540
SV6	>4000	U	0.24	0.16	1.44	1.41	487	–2
SV7	>4000	U	0.21	0.11	1.10	2.36	1025	115
SV8	>4000	U	0.45	0.15	0.96	1.98	341	107
SV9	>4000	U	0.32	0.21	1.54	3.07	858	99
SV10	>4000	U	0.36	0.16	1.36	1.11	207	–19
SV11	>4000	U	0.25	0.13	0.16	2.33	832	1356
Mean			0.31	0.22	0.43	1.27	309	195
SD			0.29	0.14	0.41	0.94	–	–
Median			0.23	0.21	0.25	1.11	384	345
Minimum			0.14	0.05	0.13	0.23	64	77
Maximum			2.01	0.93	1.54	3.60	79	134

R rural, U urban, E east, N north, NW northwest, S south, SV urban sites at different directions

0.42 ng I-TEQ/kg, respectively. This indicates a nonsignificant 44% decrease ($p > 0.05$) in PCDD/F median concentrations in soils with respect to the baseline survey (1998). Between 2008 and 2009, median PCDD/F levels decreased by 14%: They decreased in 19 of the 30 samples and increased in the remaining 11 samples. In 1998, 2,3,7,8-TCDD, the most toxic congener, was detected in 50% of the 40 samples (detection limit 0.05 ng/kg), with 0.5 ng/kg being the highest concentration found. In contrast, in the 2008 and 2009 studies, 2,3,7,8-TCDD was only detected in 9 and 7 samples, respectively (detection limit 0.03 ng/kg). OCDD was the most abundant congener in all surveys, with percentages ranging between 64 and 78%. Figure 2 depicts the PCDD/F congener profiles in soil samples collected during the period from 1998 to 2009. After OCDD, a notable contribution of 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDF, and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDDF was noted. Similar PCDD/F profiles were observed during the 4 years, which is in agreement with recently reported results (Schuhmacher et al. 2009b; Vives et al. 2008). A particular study of the PCDD/F concentrations in environmental compartments, according to distance from the HWI, was also performed (Table 3). The highest levels of PCDD/Fs were found at the farthest distances from the plant (>4000 m), being 1.9- (2009) to 4.0-fold (1998) greater than those collected in closest proximity (500 m).

Most air-pollutant sources release traces of contaminants that are characteristic to their specific source types. To identify the relevance of other potentially important pollution sources, principal component analysis (PCA) was applied to the entire set of PCDD/F soil concentrations. PCA is widely used in environmental studies, allowing one to handle large amounts of data by reducing them into a few variables to extract as much information as possible (Nadal et al. 2004). Multivariate data analysis, such as PCA, helps identify, among different potential emission sources, the one actually responsible for contamination (Colombo et al. 2009). In the present study, PCA provided a

Table 3 Summary of PCDD/F concentrations (ng I-TEQ/kg) in soil and herbage samples according to distance from the HWI of Constantí, Catalonia, Spain

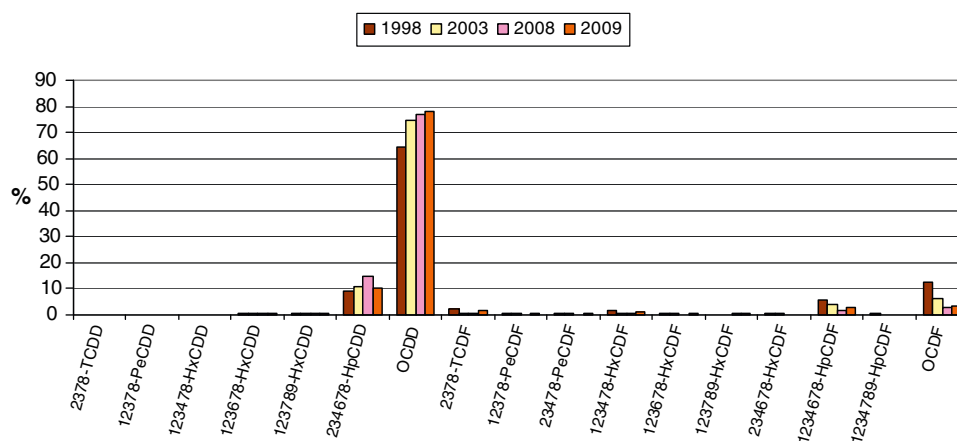
Sample type	Year	500 m (n = 4)	3000 m (n = 4)	>4000 m (n = 10)
Soil	1998	0.83 ± 0.41	0.75 ± 0.29	3.36 ± 5.03
	2003	0.59 ± 0.36	0.40 ± 0.30	1.28 ± 1.20
	2008	0.39 ± 0.09	13.2 ± 25.0	1.41 ± 1.73
	2009	0.66 ± 0.78	1.13 ± 1.27	1.23 ± 1.16 ^a
Herbage	1998	0.29 ± 0.16	0.21 ± 0.04	0.49 ± 0.58
	2003	0.20 ± 0.06	0.18 ± 0.08	0.22 ± 0.10
	2007	0.27 ± 0.09	0.32 ± 0.15	0.78 ± 0.56
	2008	0.57 ± 0.55	1.45 ± 1.27	1.77 ± 0.77

^a In 2009, only four samples were collected at a distance >4000 m from the HWI

fourth-dimensional model that explained 93% of the variance in the data. The scatter plot of component scores on both principal components (PCs) showed that most soil samples were located in a main cluster, and there are only a few outliers (Fig. 3). The first PC, which explains 58% of the variance, was correlated with 1,2,3,4,7,8-HxCDF and heptacDFs. The second PC (18% of the variance) was mainly correlated with 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, and OCDD. The third PC (10% of the variance) was associated with OCDD, and the fourth PC (7% of the variance) was correlated with 2,3,7,8-TCDF and 2,3,4,6,7,8-HxCDF. The main cluster shows a lack of differences in the current emission sources with respect to those reported in the baseline study. In contrast, some samples from the 2007 survey showed increased values of some components, such as E6, S5, and E4 (PC2, PC3, and PC4, respectively). The different sample profiles reflect that they could have been affected by punctual pollution sources, mainly traffic, but also possibly by agricultural burnings.

With regard to vegetation, in the baseline survey (1998), PCDD/F concentrations ranged from 0.14 to 2.01 ng

Fig. 2 PCDD/F congener profiles of soil samples collected around the HWI during the period 1998–2009



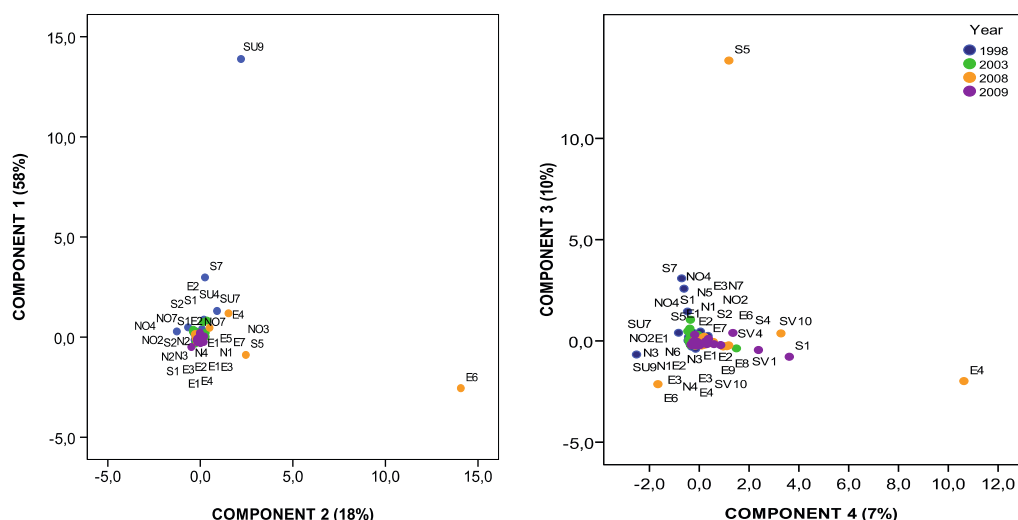


Fig. 3 PCA for soil samples collected in the vicinity of the HWI

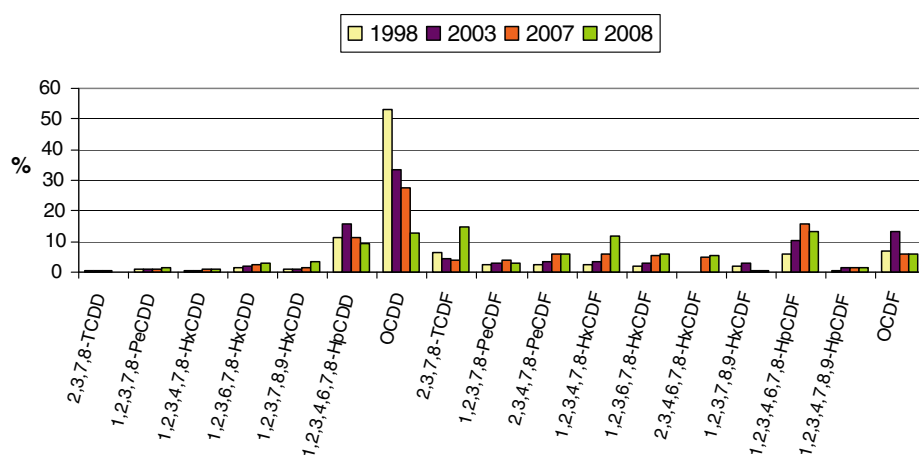
I-TEQ/kg, with median and mean values of 0.23 and 0.31 ng I-TEQ/kg, respectively. In 2003, PCDD/F concentrations ranged from 0.05 to 0.93 ng I-TEQ/kg, with median and mean values of 0.21 and 0.22 ng I-TEQ/kg, respectively. In the 2007 study, PCDD/F concentrations ranged from 0.13 to 1.54 ng I-TEQ/kg, with median and mean values of 0.25 and 0.43 ng I-TEQ/kg, respectively. In the last survey (2008), PCDD/F levels ranged from 0.23 to 3.60 ng I-TEQ/kg, with median and mean values of 1.11 and 1.27 ng I-TEQ/kg, respectively. Compared with the previous surveys, a significant increase ($p < 0.05$) in PCDD/F concentrations in vegetation was observed in 2008, with median values being at least 4-fold greater. In both periods (1998–2008 and 2007–2008), PCDD/F levels decreased in only 4 sampling points, whereas increases of different relevance were noted in the remaining 36. However, this increase was uniformly observed in the entire sampling area independent of distance from the HWI (Table 3), indicating that the plant was not the source of the increase.

To obtain a scientifically consistent explanation, a close study of meteorological conditions occurring before the sampling period was performed. Rainfall was found to be the most critical parameter. Spring 2008 was extremely dry compared with mean precipitation values observed during the collection of samples in previous surveys. In 2007, accumulated rainfall during the previous fortnight before sampling had been 47.9 l/m², while it had been 12.0 l/m² during the previous week. In contrast, data analysis indicated accumulated precipitations of 12.0 and 0 l/m² in the previous fortnight and the week of the 2008 survey, respectively. This notable difference in rain would have lead to a decrease in pollutant wash-up, both on vegetation and in the air, as well as a lower herbage growth rate and, subsequently, decreased dilution of PCDD/Fs in the vegetal

burden. Although vegetation has traditionally been considered a suitable short-term environmental monitor of pollution (Schuhmacher et al. 2006), the results of the current investigation indicates that this matrix must be jointly used with data of other parameters, e.g., meteorological conditions. Otherwise, the assessment of pollutant concentrations in a single compartment (vegetation but also soil or air) might yield significant misinterpretation when evaluating temporal trends of environmental pollutants.

The PCDD/F congener profiles of herbage samples collected between 1998 and 2008 in the surroundings of the HWI is depicted in Figure 4. Before 2008, the profile was similar to that of soils, with OCDD being the predominant congener. By contrast, in 2008, 2,3,7,8-TCDF, the most volatile dibenzofuran (I-TEF = 0.1), showed the highest contribution to total concentration as a consequence of a generalized increase of levels in a number of samplings sites situated >1500 m from the HWI (S3–S8) as well as in some urban locations. With the exception of OCDD, the concentration of all PCDD/F congeners increased significantly ($p < 0.05$) with respect to the previous survey (2007). Moreover, significantly greater levels were also found compared with the baseline study (1998) for all congeners except OCDF. A common aspect among all surveys is that urban samples always presented significantly greater concentrations of PCDD/Fs in vegetation ($p < 0.05$) than rural samples did. In 1998, median levels of 0.29 and 0.22 ng I-TEQ/kg were found in urban and rural areas, respectively, whereas in 2007, the median concentrations were 0.68 and 0.23 ng I-TEQ/kg, respectively. In the 2008 study, although PCDD/F levels in vegetation increased in both zones (≤ 1.70 and 0.89 ng/kg in urban and rural herbage samples, respectively), the difference maintained statistical significance. These results

Fig. 4 PCDD/F congener profiles of herbage samples collected around the HWI during the period from 1998 to 2008



reflect that the increase was widespread, independent of the characteristics of the sampling area (urban or rural), because of the special weather conditions mentioned previously.

PCA was also applied to vegetation samples. A single three-dimensional model accounting for 83% of the variance was obtained (Fig. 5). The first PC (66% of the variance) was correlated with penta- and hexa-CDFs, whereas the second PC (11% of the variance) was positively correlated with 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD and OCDD. Finally, the third PC (6% of the variance) was associated with 2,3,7,8-TCDD and 2,3,4,6,7,8-HxCDF. Most samples collected in 2008 presented a high PC1 value, indicating a change in the usual profile, which was more clearly visualized in samples collected in the south (S) and urban (SV) quadrants. Moreover, very specific samples from previous collections were correlated with high PC2 (E6 and SV8) and PC3 (SV2) values.

According to the previous information, it is evident that environmental monitoring must continue to corroborate that increased PCDD/F concentrations in herbage samples were actually caused by the special meteorological conditions registered in 2008. In this sense, the next monitoring survey (scheduled for 2010) will help elucidate the influence of rainfall on the assessment of temporal trends of environmental PCDD/Fs in the area. Furthermore, a slight change of the surveillance program structure seems necessary. From the results reported here, it seems clear that this kind of investigation should not be based only on information from single compartments but should have parameters that are as diversified as possible. Compared with vegetation, soils, which are characterized as cumulative matrices and therefore more suitable for long-term studies, are not so dependent on meteorological conditions. However, trends occurring during short periods of time cannot be studied in such detail. Although some investigators have actually suggested that soil is a good matrix for the evaluation of the spatial distribution of persistent

organic pollutants, they have also noted the difficulties in establishing temporal trends (Kukucka et al. 2009). Again, this is proof that environmental monitoring programs should diversify typology and number of parameters that supply data to achieve suitable interpretation of that data.

In addition to the environmental monitoring program, human health risks of exposure to PCDD/Fs for the local population were evaluated. PCDD/F exposure was divided into two pathways: environmental and dietary (Dourson et al. 2004). To calculate environmental exposure, three routes were considered: inhalation, dermal absorption, and soil ingestion, according to the Spanish and USEPA methodologies (Rovira et al. 2010). Airborne PCDD/F levels were obtained from recent investigations of our research group (Nadal et al. 2009b; Vilaverde et al. 2009), as well as data from the Department of Environment of the Generalitat (Autonomous Government) de Catalunya in the same study area. In contrast, dietary exposure to PCDD/Fs was estimated from data concerning PCDD/F concentrations and consumption of various groups of foodstuffs in Catalonia (Domingo et al. 1999a; Mari et al. 2007; Martí-Cid et al. 2008).

The results of the human health risk assessment in adults are listed in Table 4. Regarding direct exposure to PCDD/Fs, air inhalation was the main pathway reported by most surveys, accounting for 40–91% of total exposure. Exceptionally, soil ingestion was the most contributory route in 2008 (44% of total exposure) as a consequence of the notably greater concentrations of PCDD/Fs in soil. A general decreasing tendency of PCDD/F environmental exposure was observed between baseline values (3.72×10^{-5} ng I-TEQ/kg/d) and those of the most recent study (4.18×10^{-6} ng I-TEQ/kg/d), which correlates well with decreased air PCDD/F concentrations (from 123 to 9.45 pg I-TEQ/m³). Although food consumption continues to be the most important pathway of human exposure to PCDD/Fs (Baeyens et al. 2007; Furuya et al. 2010), an important decrease in dietary intake of these pollutants has been

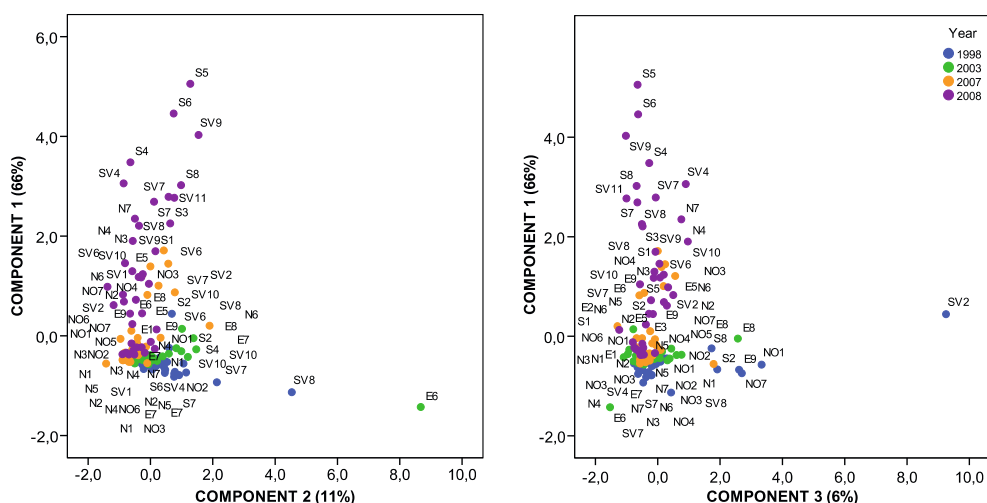


Fig. 5 PCA for herbage samples collected in the vicinity of the HWI

Table 4 Environmental and dietary exposure to PCDD/Fs for adults living near the HWI of Constantí, Catalonia, Spain

	1998	2003	2008	2009
Environmental exposure				
PCDD/F <i>C_{air}</i> (ng I-TEQ/m ³)	1.23E-04	4.21E-05	1.51E-05	9.45E-06
PCDD/F <i>C_{soil}</i> (ng I-TEQ/kg)	1.59	0.77	2.89	0.75
PCDD/F <i>Inh</i> (ng I-TEQ/kg/d)	3.38E-05	1.15E-05	4.12E-06	2.59E-06
PCDD/F <i>Der total</i> (ng I-TEQ/kg/d)	8.82E-07	4.27E-07	1.60E-06	4.16E-07
PCDD/F <i>Ing total</i> (ng I-TEQ/kg/d)	2.48E-06	1.20E-06	4.51E-06	1.17E-06
Total (ng I-TEQ/kg/d)	3.72E-05	1.31E-05	1.02E-05	4.18E-06
Dietary exposure				
Intake of PCDD/F (ng TEQ/kg/d)	3.00E-03	8.52E-04	3.70E-04	3.70E-04
Total exposure (ng I-TEQ/kg/d)	3.04E-03	8.65E-04	3.80E-04	3.74E-04

reported in a number of the world's countries (Llobet et al. 2008). In the present study, dietary intake of PCDD/Fs was estimated to be >97% of the total intake of these pollutants. The noncarcinogenic risk, expressed as hazard quotient (HQ), was calculated by comparing environmental exposure and total dietary intake recommended by the World Health Organization: 1 to 4 pg TEQ/kg body weight/d (Karademir 2004; Van Leeuwen et al. 2000). In all cases, the HQ for PCDD/Fs was <1, ranging between 0.01 and 0.12. In turn, carcinogenic risk was calculated by multiplying total exposure and the oral slope factor for PCDD/Fs (USEPA 2009). Mean carcinogenic risk was estimated to be 1.68×10^{-7} , 1.46×10^{-7} , 4.72×10^{-7} , and 1.21×10^{-7} in 1998, 2003, 2008 and 2009, respectively. In all cases, these values were lower than the maximum level of assumable risk (10^{-5}) based on Spanish legislation. They also agree with the results obtained in the framework of other recent investigations performed in various industrial locations of Catalonia (Schuhmacher et al. 2009b).

In conclusion, according to the results of the current ongoing surveillance program, the environmental impact of the HWI is not significant with respect to PCDD/F emissions. After 10 years of continuous measurements, it can be asserted that concentrations of these pollutants in environmental matrices of different characteristics (soil and vegetation) are comparatively low in relation to levels found in the literature. The specific studies of temporal trends and PCDD/F levels according to distance from the HWI have demonstrated that this facility has a low pollution impact. In turn, the current concentrations of PCDD/Fs in the environment surrounding the HWI do not pose additional carcinogenic or noncarcinogenic risks for the local population. Moreover, the dietary intake of these contaminants continues to be the most important pathway of human exposure by far.

A general increasing tendency of PCDD/F concentrations in soils and herbage samples has not been observed. However, some fluctuations have been noted throughout time for a variety of reasons, such as the meteorological

conditions occurring before sampling or the influence of local point/diffuse emission PCDD/F sources of unknown origin. This is a clear indicator that investigations of temporal trends require data collection from as many different sources as possible. Otherwise, the assessment of limited information (e.g., the use of a single compartment rather than multiple compartments) might lead to significant misinterpretation of the actual situation. Further studies of the surveillance program will help elucidate the significance of rainfall as well as the necessity to include new monitors, such as air, which has proven to be a good complementary tool for evaluating the impact of HWIs (Vilavert et al. 2009).

Acknowledgments The present study was financially supported by the Agència de Residus de Catalunya, Generalitat de Catalunya, Barcelona, Catalonia, Spain.

References

- Baeyens W, Leermakers M, Elskens M, Van Larebeke N, De Bont R, Vanderperren H, De Bont R, Vanderperren H, Fontaine A, Degroot JM, Goeyens L, Hanot V, Windal I (2007) PCBs and PCDD/Fs in fish and fish products and their impact on the human body burden in Belgium. *Arch Environ Contam Toxicol* 52:563–571
- Colombo A, Benfenati E, Mariani G, Lodi M, Marras R, Rotella G, Senese V, Fattore E, Fanelli R (2009) PCDD/Fs in ambient air in northeast Italy: the role of a MSWI inside an industrial area. *Chemosphere* 77:1224–1229
- Domingo JL, Schuhmacher M, Granero S, Llobet JM (1999a) PCDDs and PCDFs in food samples from Catalonia, Spain: an assessment of dietary intake. *Chemosphere* 38:3517–3528
- Domingo JL, Schuhmacher M, Granero S, Llobet JM, de Kok HAM (1999b) PCDD/F levels in the vicinity of an old municipal solid waste incinerator: temporal variation in soils. *Arch Environ Contam Toxicol* 36:377–383
- Domingo JL, Agramunt MC, Nadal M, Schuhmacher M, Corbella J (2002) Health risk assessment of PCDD/PCDF exposure for the population living in the vicinity of a municipal waste incinerator. *Arch Environ Contam Toxicol* 43:461–465
- Dourson M, Charnley G, Scheuplein R, Barkhurst M (2004) Differential sensitivity of children and adults to chemical toxicity. *Hum Ecol Risk Assess* 10:21–27
- Esposito M, Cavallo S, Serpe FP, D'Ambrosio R, Gallo P, Colarusso G, Pellicanò R, Baldi L, Guarino A, Serpe L (2009) Levels and congener profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in cow's milk collected in Campania, Italy. *Chemosphere* 77:1212–1216
- European Commission (2010) Environment, waste. European Commission. <http://www.ec.europa.eu/environment/waste/index.htm>. Accessed: March 29, 2010
- Ferré-Huguet N, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2006) Environmental impact and human health risks of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the vicinity of a new hazardous waste incinerator: a case study. *Environ Sci Technol* 40:61–66
- Ferré-Huguet N, Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, Borrajo MA, Domingo JL (2007) Monitoring metals near a hazardous waste incinerator. Temporal trend in soils and herbage. *Bull Environ Contam Toxicol* 79:130–134
- Furuya H, Kayama F, Hasegawa M, Nagai M, Suzuki T (2010) A longitudinal study of trends in blood dioxins and dioxin-like compounds levels in residents from two locations in Japan during 2002–2006. *Arch Environ Contam Toxicol* 58:892–900
- Karademir A (2004) Health risk assessment of PCDD/F emissions from a hazardous and medical waste incinerator in Turkey. *Environ Int* 30:1027–1038
- Kukucka P, Klánová J, Sánka M, Holoubek I (2009) Soil burdens of persistent organic pollutants - their levels, fate and risk. Part II. Are there any trends in PCDD/F levels in mountain soils? *Environ Pollut* 157:3255–3263
- Kulkarni PS, Crespo JG, Afonso CAM (2008) Dioxins sources and current remediation technologies: a review. *Environ Int* 34:139–153
- Kuykendall JR, Shaw SL, Paustenbach D, Fehling K, Kacew S, Kabay V (2009) Chemicals present in automobile traffic tunnels and the possible community health hazards: a review of the literature. *Inhal Toxicol* 21:747–792
- Llobet JM, Martí-Cid R, Castell V, Domingo JL (2008) Significant decreasing trend in human dietary exposure to PCDD/PCDFs and PCBs in Catalonia, Spain. *Toxicol Lett* 178:117–126
- Loganathan BG, Kumar KS, Masunaga S, Sajwan KS (2008) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediment and mussel samples from Kentucky Lake, USA. *Arch Environ Contam Toxicol* 54:20–30
- Mari M, Domingo JL (2010) Toxic emissions from crematories: a review. *Environ Int* 36:131–137
- Mari M, Nadal M, Ferré-Huguet N, Schuhmacher M, Borrajo MA, Domingo JL (2007) Monitoring PCDD/Fs in soil and herbage samples collected near a hazardous waste incinerator: health risks for the population living nearby. *Hum Ecol Risk Assess* 13:1255–1270
- Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2009) Exposure to heavy metals and PCDD/Fs by the population living in the vicinity of a hazardous waste landfill in Catalonia, Spain: health risk assessment. *Environ Int* 35:1034–1039
- Martí-Cid R, Bocio A, Domingo JL (2008) Dietary exposure to PCDD/PCDFs by individuals living near a hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain: temporal trend. *Chemosphere* 70:1588–1595
- Meneses M, Schuhmacher M, Domingo JL (2004) Health risk assessment of emissions of dioxins and furans from a municipal waste incinerator: comparison with other emission sources. *Environ Int* 30:481–489
- Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2004) Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environ Pollut* 132:1–11
- Nadal M, Bocio A, Schuhmacher M, Domingo JL (2005) Trends in the levels of metals in soils and vegetation samples collected near a hazardous waste incinerator. *Arch Environ Contam Toxicol* 49:290–298
- Nadal M, Perelló G, Schuhmacher M, Cid J, Domingo JL (2008) Concentrations of PCDD/PCDFs in plasma of subjects living in the vicinity of a hazardous waste incinerator: follow-up and modeling validation. *Chemosphere* 73:901–906
- Nadal M, Domingo JL, García F, Schuhmacher M (2009a) Levels of PCDD/F in adipose tissue on non-occupationally exposed subjects living near a hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain. *Chemosphere* 74:1471–1476
- Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, Domingo JL (2009b) Multi-compartmental environmental surveillance of a petrochemical area: levels of micropollutants. *Environ Int* 35:227–235
- North American Treaty Organisation/Committee on Challenges of Modern Society (1988) International toxicity equivalence factors (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 number 176, August 1988. North Atlantic Treaty Organisation/Committee on Challenges of Modern Society
- Ren M, Peng Pa, Zhang S, Yu L, Zhang G, Mai B, Sheng G, Fu J (2007) Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Guangzhou, China. *Atmos Environ* 41:592–605
- Rovira J, Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2010) Environmental monitoring of metals, PCDD/Fs and PCBs as a complementary tool of biological surveillance to assess human health risks. *Chemosphere* (submitted)
- Schuhmacher M, Xifró A, Llobet JM, De Kok HAM, Domingo JL (1997) PCDD/Fs in soil samples collected in the vicinity of a municipal solid waste incinerator: human health risks. *Arch Environ Contam Toxicol* 33:239–246
- Schuhmacher M, Domingo JL, Llobet JM, Sunderhauf W, Jager J (1998a) Baseline levels of PCDD/Fs in vegetation samples collected in the vicinity of a new hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain. *Chemosphere* 36:2581–2591
- Schuhmacher M, Domingo JL, Llobet JM, Sunderhauf W, Muller L (1998b) Temporal variation of PCDD/F concentrations in vegetation samples collected in the vicinity of a municipal waste incinerator (1996–1997). *Sci Total Environ* 218:175–183
- Schuhmacher M, Domingo JL, Llobet JM, Kiviranta H, Vartiainen T (1999a) PCDD/F concentrations in milk of nonoccupationally exposed women living in southern Catalonia, Spain. *Chemosphere* 38:995–1004
- Schuhmacher M, Domingo JL, Llobet JM, Lindström G, Wingfors H (1999b) Dioxin and dibenzofuran concentrations in blood of a general population from Tarragona, Spain. *Chemosphere* 38:1123–1133
- Schuhmacher M, Domingo JL, Llobet JM, Lindström G, Wingfors H (1999c) Dioxin and dibenzofuran concentrations in adipose tissue of a general population from Tarragona, Spain. *Chemosphere* 38:2475–2487
- Schuhmacher M, Rodriguez-Larena MC, Domingo JL, Agramunt MC, Díaz-Ferrero J (2000) Baseline contamination assessment for a new hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain. *Organohalogen Comp* 46:58–61
- Schuhmacher M, Jones KC, Domingo JL (2006) Air-vegetation transfer of PCDD/PCDFs: an assessment of field data and implications for modeling. *Environ Pollut* 142:143–150
- Schuhmacher M, Kiviranta H, Ruokojärvi P, Nadal M, Domingo JL (2009a) Concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in breast milk of women from Catalonia, Spain: a follow-up study. *Environ Int* 35:607–613
- Schuhmacher M, Nadal M, Domingo JL (2009b) Environmental monitoring of PCDD/Fs and metals in the vicinity of a cement plant after using sewage sludge as a secondary fuel. *Chemosphere* 74:1502–1508
- Šídlová T, Novák J, Janošek J, Anděl P, Giesy JP, Hilscherová K (2009) Dioxin-like and endocrine disruptive activity of traffic-contaminated soil samples. *Arch Environ Contam Toxicol* 57:639–650
- United States Environmental Protection Agency (2005) The inventory of sources and environmental releases of dioxin-like compounds in the United States: the year 2000 update. Draft. EPA/600/P-03/002A. National Center for Environmental Assessment, USEPA, Washington, DC. <http://www.epa.gov/ncea>. Accessed March 29, 2010
- United States Environmental Protection Agency (2009) Preliminary remediation goals. USEPA, Washington, DC. <http://www.epa.gov/region09/superfund/prg/>. Accessed March 29, 2010
- Van Leeuwen FXR, Feeley M, Schrenk D, Larsen JC, Farland W, Younes M (2000) Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited. *Chemosphere* 40:1095–1101
- Vilavert L, Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, Domingo JL (2009) Modification of an environmental surveillance program to monitor PCDD/Fs and metals around a municipal solid waste incinerator. *J Environ Sci Health A* 44:1343–1352
- Vives I, Müller A, Umlauf G, Christoph EH, Mariani G, Skejo H, Cenci RM, Sena F, Beone GM (2008) Levels of PCDD/Fs and trace elements in superficial soils of Pavia Province (Italy). *Environ Int* 34:994–1000
- Wang JB, Hung CH, Hung CH, Chang-Chien GP (2009) Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran emissions from an industrial park clustered with metallurgical industries. *J Hazard Mat* 161:800–807

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Discussió Article 4

Els resultats de PCDD/Fs en herbes obtinguts l'any 2008 van ser superiors als trobats a l'estudi anterior (2007). La majoria de les mostres varen presentar concentracions més elevades, comportant un augment estadísticament significatiu global ($p < 0.05$) del 345%. Comparant el present estudi amb el de referència (1998), es va produir un augment global significatiu ($p < 0.05$) del 384%. Aquest increment generalitzat podria ser causa de l'escassa pluviositat que es va donar l'any 2008 en els dies previs a la recollida, en comparació amb els estudis anteriors.

Respecte als diferents congèneres analitzats, la majoria van presentar diferències estadísticament significatives comparant les dues àrees de l'estudi (urbanes i rurals) entre 1998 i 2008, així com entre 2007 i 2008.

L'anàlisi de components principals va indicar que la majoria de mostres recollides al 2008 presentaven un elevat component 1, mentre que altres mostres concretes presentaven un elevat component 2, la qual cosa demostrava un canvi en el perfil habitual. Aquest fet segurament podria ser conseqüència de les condicions meteorològiques especials que es van donar en aquella campanya (primavera de 2008).

No es va trobar cap correlació entre la proximitat a la planta i la concentració de PCDD/Fs. Així mateix, cap de les direccions avaluades va estar relacionada amb un augment de PCDD/Fs.

Els resultats de PCDD/Fs en sòls obtinguts l'any 2009 van ser inferiors als trobats al 2008. La majoria de les mostres varen presentar uns nivells més baixos, comportant una disminució global de la mediana del 14% (estadísticament no significativa). Comparant l'estudi actual amb l'estudi de referència (1998), es va observar també una reducció global no significativa, essent en aquest cas del 44%. Quant als diferents congèneres de PCDD/Fs analitzats, la majoria no va presentar diferències estadísticament significatives en funció de l'àrea de recollida (rural o urbana). Així mateix, no es va trobar cap relació directa entre les concentracions de PCDD/Fs en sòls i la proximitat a la planta. L'anàlisi de components principals demostrà que el perfil, i per tant les fonts de contaminació de PCDD/Fs, no han canviat durant els darrers anys.

Les concentracions actuals de PCDD/Fs als voltants de l'ERI no suposen un risc addicional no carcinogen ni carcinogen per a la població local derivat de l'exposició a dioxines i furans. Finalment, comparant amb altres estudis que s'han realitzat en altres indrets, s'observa que les actuals concentracions de PCDD/Fs en herbes i sòls del Camp de Tarragona són del mateix ordre de magnitud, o fins i tot inferiors, a les publicades a la bibliografia científica per a zones de característiques similars.

Resum Article 5

Al 1998, es va iniciar el programa de vigilància ambiental de l'únic Ecoparc de residus industrial (ERI) de l'Estat Espanyol. Es van analitzar les concentracions d'una sèrie de metalls pesants (As, Be, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl i V) en mostres de sòls i vegetació recollides als voltants de la instal·lació. Des de llavors, s'han portat a terme mesures periòdiques d'aquests elements en ambdues matrius alternativament. Al 2009 i 2010, es van recollir i analitzar noves mostres de sòl i vegetació.

Respecte a l'estudi blanc (1996-1998), els valors de metalls en herbes varen presentar un augment dels nivells en només tres metalls (Cr, Mn i Ni), essent estadísticament significatiu en els tres casos. D'altra banda, la resta de metalls van presentar disminucions de diferent consideració, sent significatives en el cas del Cd, el Pb, l'Sn i el V. En comparació amb l'estudi previ (2008), es detectaren disminucions significatives de Cr i V, i augments significatius de Mn, Ni i Sn. En conseqüència, els diferents elements presentaren importants fluctuacions de les concentracions en vegetació al llarg del temps, no directament imputables a l'activitat constant de la planta.

Respecte a l'estudi blanc (1998), les concentracions de metalls en sòls van augmentar considerablement, amb un increment especialment significatiu en el cas de l'As, el Be, el Cr, l'Sn, el Tl i el V ($p < 0.001$). Així mateix, es va observar una disminució estadísticament significativa per al Cd ($p < 0.05$) i el Hg ($p < 0.001$). Tot i així, representa una disminució de les concentracions respecte a l'estudi anterior (2008) en la majoria de metalls analitzats.

En termes generals, les tendències temporals en les concentracions de metalls no van ser homogènies, i mostraren canvis significatius respecte l'estudi de referència i els estudis anteriors. Tot i això, els nivells actuals de metalls tant en sòls com en vegetació segueixen sent similars als corresponents a altres àrees urbanes i industrials, i molt per sota dels valors de referència establerts pels organismes nacionals. Per altra banda, l'exposició als elements estudiats no suposa, ni ara ni en els 10 anys previs, cap risc cancerigen i no cancerigen per a la salut de la població que viu a prop, després de que l'ERI hagi estat operant durant aquest període.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Article 5: “Monitoring environmental levels of trace elements near a hazardous waste incinerator: Human health risks after a decade of continuous operation.” En premsa a: Biological Trace Element Research

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Monitoring Environmental Levels of Trace Elements near a Hazardous Waste Incinerator Human Health Risks after a Decade of Regular Operations

Jordi Giné Bordonaba · Lolita Vilavert · Martí Nadal ·
Marta Schuhmacher · José L. Domingo

Received: 22 April 2011 / Accepted: 16 June 2011

© Springer Science+Business Media, LLC 2011

Abstract In 1998, we initiated an environmental surveillance program of the only hazardous waste incinerator (HWI) in Spain. The concentrations of a number of metals (As, Be, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl, and V) were analyzed in soil and vegetation samples collected around the facility. Since then, periodical measurements of these same elements have been performed in both matrices. In 2009 and 2010, soil and vegetation samples were again collected, and the levels of the above elements were determined. In general terms, the temporal trends in metal concentrations were not homogeneous, showing significant changes between the baseline and the latest surveys. Metal levels in soil and herbage samples analyzed in the current survey were similar to recent data reported for other urban and industrial areas, being notably lower than the reference values set by national regulatory organisms. Moreover, more than 10 years after regular operations of the HWI, exposure to metals would not mean, either now or in past surveys, any carcinogenic or non-carcinogenic health risks for the population living in the neighborhood.

Keywords Environmental monitoring · Hazardous waste incinerator · Soil · Vegetation · Heavy metals · Tarragona (Catalonia Spain)

J. Giné Bordonaba

Department of Biochemistry and Physiology, IRTA, Rovira Roure 191, 25198 Lleida, Catalonia, Spain

L. Vilavert · M. Nadal · J. L. Domingo (✉)

Laboratory of Toxicology and Environmental Health, School of Medicine, IISPV, Universitat Rovira i Virgili, Sant Llorenç 21, 43201 Reus, Catalonia, Spain

e-mail: joseluis.domingo@urv.cat

M. Schuhmacher

Environmental Engineering Laboratory, Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili, Av. Països Catalans 26, Tarragona, Catalonia 43007, Spain

Introduction

Nowadays, the management of hazardous waste (HW) generated in EU countries partly relies on incineration processes. Waste combustion offers numerous environmental advantages compared to other waste management strategies (i.e., volume reduction and energy recovery) [1], being environmentally preferable to landfill disposal [2]. Unfortunately, the construction and/or operation of municipal solid waste incinerators (MSWIs) and hazardous waste incinerators (HWIs) are still a topic of considerable public concern [3]. It is because industrial combustion processes may mean an important source of various environmental pollutants, including heavy metals and organic chemicals. On the other hand, although the number of HWIs is notably lower than that of MSWIs, and the volume of waste to be treated is remarkably different, special attention is paid on those facilities, since input waste may be particularly dangerous for the environment.

Metals are naturally present in the earth's crust and distributed in soil, water, and air [4, 5], with occurrence in biotic and abiotic medias, being considerably affected by anthropogenic activities [6]. In modern HWIs, metals contained in the HW are mainly collected in bottom and fly ash, with only limited amounts being released from the stack as particulate matter or vapour [7]. Atmospheric emissions of metals are a matter of concern taking into account that the presence of heavy metals in soils and the general environment have a direct incidence on public health. Previous studies have shown that exposure to metals including arsenic (As), lead (Pb), mercury (Hg), and cadmium (Cd) leads to accumulations in human fatty tissues, which may have subsequent effects on the central nervous system and/or other physiological functions [8].

Environmental monitoring programs are common tools to control the state of pollution in specific areas, as well as to address possible remediation strategies [9, 10]. Such monitoring programs are employed to assess the contribution of a potential contaminant source on the global environment. Given their feasibility to be easily collected and stored, soil and vegetation samples are two of the most standardized environmental monitors [11–13]. They are good indicators of long- and short-term exposure to environmental pollutants, respectively [14].

Between 1996 and 1998, a new HWI was built in Constantí (Tarragona County, Catalonia, NE Spain). An extensive description of the HWI activities and surroundings as well as the prevailing winds in the area were previously reported [15, 16]. A pre-operational (before the HWI began its regular activities) and subsequent follow-up biological and environmental monitoring programs have been carried out since 1998 by measuring the content of metals in some tissues of the local population and the environment, respectively [17–19]. Accordingly, and after 10 years of regular surveys in the area, the present study was aimed at determining the current levels, as well as the temporal trend in metal concentrations in rural and urban areas surrounding the HWI. The potential health risks due to metal exposure and their temporal evolution for the population living near the facility were also assessed.

Materials and Methods

Sampling

In April 2009 and April 2010, 30 samples of soil and 30 samples of herbage (*Piptatherum paradoxum* L.) were respectively collected in the surroundings of the HWI. Sampling sites

were at different distances (500, 1,000, 1,500, 2,000, 2,500, 3,000, 3,500, 4,000 and >4000 m) and directions (E, N, NW, and S) from the HWI, comprised within a radius of 7 km around the facility. A detailed study of the initial 40 sampling points selected in the baseline and some subsequent surveys showed that ten of them had very fluctuant values, suggesting a potential significant impact of local sources rather than the HWI [20]. Consequently, the environmental monitoring program was modified by reducing the number of sampling sites to 30 for each environmental matrix (Fig. 1). The modification of surveillance programs has proven to be successful in cases where there is a need to extend the amount of data and/or there is redundant information [21]. Approximately 150 g of herbage was collected at each sampling site by cutting the plants at a height of approximately 4 cm from the ground. Samples were immediately packed in aluminum foils. Once they arrived in the laboratory, samples were dried at room temperature and packed until further analysis. Surface (upper 5 cm) soils were collected as bulk samples of 500 g representing an area of 10 m², and stored in polyethylene bags. Soil samples were also dried at room temperature and sieved through a 2-mm mesh screen to obtain homogenous samples. Finally, soils were properly stored until the analytical determination.

Analytical Procedure

Total concentrations of arsenic (As), beryllium (Be), cadmium (Cd), chromium (Cr), lead (Pb), manganese (Mn), mercury (Hg), nickel (Ni), thallium (Tl), tin (Sn), vanadium (V), and zinc (Zn) were determined in soil and herbage samples. Approximately 0.5 g of dried soil or herbage was digested with 5 ml of nitric acid (65% Suprapur; E. Merck, Darmstadt, Germany) in hermetic Teflon bombs using a Milestone Start-D microwave digestion system, with a temperature gradient of 165°C for 10 min, then holding at that temperature for 20 min. After cooling, solutions were filtered and made up to 25 ml with deionized water and kept frozen at -20°C until further analysis [22].

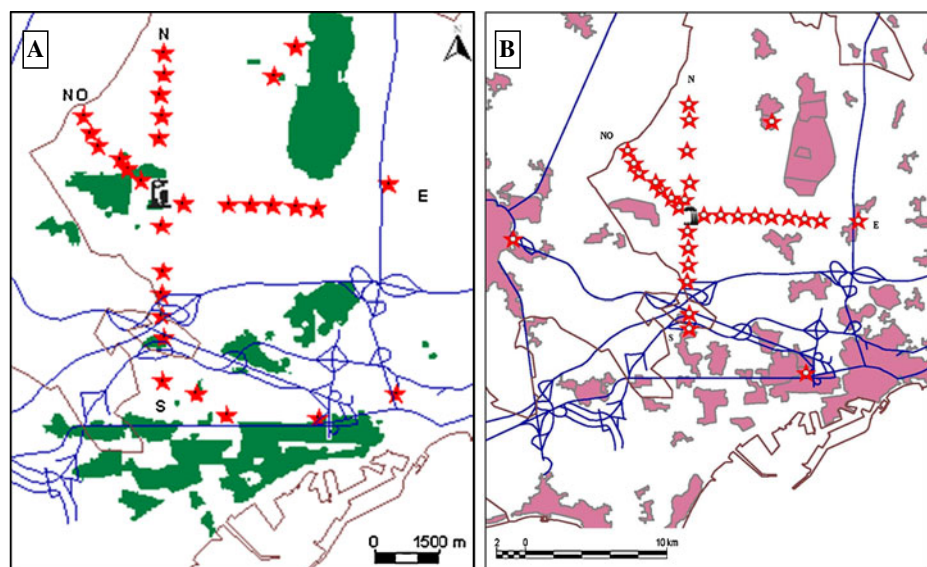


Fig. 1 Distribution of 30 sampling points surrounding the HWI for herbage (a) and soil (b) samples

The concentrations of all elements in soils, as well as As, Cd, Hg, Mn, and Pb in vegetation, were measured by inductively coupled plasma spectrometry (ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000). Those concerning Cr, Ni and V in herbage were analyzed by atomic absorption spectrophotometry with graphite furnace atomization (AAS-GF, Varian spectrophotometer, Spectra A-30). The accuracy of the results was controlled by digesting duplicate samples and using blanks and control samples. Reference materials (for soils: Soil, Loamy clay, RTC US, CRM 052; for herbage: Spinach leaves, Trace elements, NIST-1570a), which were run after every ten samples, were also used to check any drift in the sensitivity of the instruments. For each element, quantification was based on the most abundant isotope of that element free of analytical interferences. The percentages of recovery ranged from 94% to 148% (Cd and As, respectively) in herbage samples, and from 93% to 118% (Mn and Hg, respectively) in soils. The limits of detection (LODs) in soils were the following: 0.10 $\mu\text{g/g}$ for As, Hg, and Ni; 0.05 $\mu\text{g/g}$ for Sn and Be; 0.03 $\mu\text{g/g}$ for Mn, Cd, Pb, and Tl; and 0.25 $\mu\text{g/g}$ for Cr and V. In herbage, LOD values were: 0.025 $\mu\text{g/g}$ for Cd, Mn, Pb, and Tl; 0.05 $\mu\text{g/g}$ for Be, Sn, Hg, and Cr, and 0.1 $\mu\text{g/g}$ for As, V, and Ni.

Health Risk Characterization

Risk assessment was based on comparing the current metal concentrations in soils with the US EPA Preliminary Remediation Goals (PRGs), considered as safe values for people living in residential areas [23]. Metal intakes through ingestion and inhalation were calculated for adults and children living in the area under potential influence of the HWI, distinguishing between rural and urban areas. The criteria used for calculations were previously reported [22].

Data Analysis

If the level of an element was under its respective LOD, that concentration was assumed to be one-half of that limit of detection ($ND = 1/2 \text{ LOD}$). To evaluate the differences in metal concentrations, data for soils and herbage were analyzed by one-way analysis of variance (ANOVA) or the Kruskal–Wallis test, respectively, depending on whether data followed a normal distribution or not. A probability lower than 0.05 was considered statistically significant ($P < 0.05$). All statistical analyses were carried out using the SPSS-17.0 Statistical Software Package for Windows.

Results and Discussion

Metal Concentrations in Soil and Herbage

The current concentrations of heavy metals in soil and herbage samples collected near the HWI, as well as the results of the baseline (1998) and those of our recent surveys (2007 and 2008) are summarized in Table 1. Similarly to previous studies, Mn was the most abundant metal in vegetation, with mean values of 44.0 and 50.4 $\mu\text{g/g}$ in the 2008 and 2010 surveys, respectively. In contrast, Be and Tl in all surveys, and Hg in the most recent studies, were below their respective LOD, which is in agreement with earlier monitoring programs performed in the same area [21]. There was a significant increase in herbage concentrations of Cr and Ni between the baseline (1998) and the last (2010) studies ($P < 0.001$), being also noted between 1998 (baseline) and 2008. In contrast, a significant reduction of Cd, Pb, Sn,

Table 1 Concentrations and temporal trend of metal concentrations ($\mu\text{g/g}$) in herbage samples collected (1998, 2007, 2008, and 2010) in the vicinity of an HWI (Constantí, Catalonia, NE Spain)

	1998 (n=40)	2007 (n=40)	2008 (n=40)	2010 (n=40)	1998–2008 (%)	2007–2008 (%)	1998–2010 (%)	2008–2010 (%)
As	0.11±0.04	0.07±0.07	0.11±0.04	0.11±0.03	–4	64**	–4	–8
Be	ND	ND	ND	ND	–	–	–	–
Cd	0.05±0.01	0.01±0.01	0.04±0.07	0.03±0.01	–16	318**	–47***	–37
Cr	0.23±0.17	0.75±0.15	1.41±0.55	0.48±0.27	512***	88***	110***	–66***
Hg	0.23±0.09	ND	ND	ND	–	–	–	–
Mn	37.7±15.4	29.8±9.14	44.0±11.8	50.4±14.0	17*	48***	34*	15*
Ni	0.59±0.25	1.11±0.76	1.97±0.95	1.45±0.65	233***	77***	145***	–27*
Pb	1.03±1.21	0.35±0.17	1.15±2.58	0.14±0.15	11	228	–86**	–95
Sn	0.12±0.03	0.06±0.13	0.07±0.03	0.09±0.05	–43***	14	–24*	33*
Tl	ND	ND	ND	ND	–	–	–	–
V	0.19±0.13	0.17±0.18	0.38±0.26	0.12±0.03	102***	126***	–35**	–76***

ND not detected

Values are given as mean \pm standard deviation

* $P<0.05$; ** $P<0.01$; *** $P<0.001$

and V was noted when the whole period of time was assessed. Furthermore, the reduction in the levels of Cr and V was especially notable between 2008 and 2010 ($P<0.001$). A wide range of metal concentrations was found in the different surveys, with levels showing important fluctuations. However, in general terms all values are in accordance with other environmental monitoring surveys performed in Catalonia [24, 25]. Rather than a potential increase in metal emissions by the HWI, the greater amounts detected in the latest survey (2010) are most probably due to differences in pollutant sources together with changes in the annual meteorological conditions. Notwithstanding, it is noteworthy that until 2007, the analytical pre-treatment method was based on a stove digestion, whereas slight methodological modifications were introduced in our last two surveys (2008 and 2010). As stated above, digestion was carried out in this particular case by a microwave program enabling a total degradation of organic matter and, therefore, resulting in a possible very slight increase in metal concentrations observed in the samples from the last years. It might be then feasible to hypothesize that the slightly increased levels of metals in vegetation, when compared to previous surveys, could be partially due not only to temporal variations or direct anthropogenic activities, but also to the differences in the analytical procedures employed. Anyhow, extraction recoveries of the same magnitude were found independently on the utilized digestion method.

Table 2 shows the metal levels in soils collected in the vicinity of the HWI in different campaigns, as well as their temporal trends. Manganese was also the element detected at the highest mean concentration (301.0 $\mu\text{g/g}$), followed by Pb and V (35.8 and 29.0 $\mu\text{g/g}$, respectively). On the other hand, Hg, Cd, and Tl showed the lowest values (mean: 0.04, 0.20, and 0.20 $\mu\text{g/g}$, respectively). When comparing the values from the current (2010) and the preceding (2008) studies, a certain decrease in soil concentration was observed for most metals. However, the differences did not reach the level of statistical significance ($P>0.05$). The spring of 2008 was characterized by a highly charged period of drought, with very little generalized rain. Data from the Catalan Meteorological Service indicated a lack of rainfall (cumulative precipitation: 0 mm) in Constantí, 7 days before the sampling. Rain is

Table 2 Concentrations and temporal trend of metal concentrations ($\mu\text{g/g}$) in soil samples collected (1998, 2008, and 2009) in the vicinity of an HWI (Constantí, Catalonia, NE Spain)

Soils	1998 (<i>n</i> =40)	2006 (<i>n</i> =40)	2008 (<i>n</i> =40)	2009 (<i>n</i> =30)	1998–2008 (%)	2006–2008 (%)	1998–2009 (%)	2008–2009 (%)
As	6.71±2.18	5.27±1.84	8.37±2.31	8.79±2.35	25**	59***	31**	5
Be	0.40±0.23	0.36±0.10	0.68±0.22	0.60±0.19	70***	89***	50**	-12
Cd	0.26±0.17	0.15±0.06	0.22±0.07	0.20±0.06	-16	47***	-23*	-9
Cr	16.01±5.01	13.00±4.94	22.3±5.85	20.8±4.8	39***	71***	30**	-7
Hg	0.16±0.11	ND	ND	0.04±0.04	-	-	-77**	-
Mn	280.0±84.5	202.7±53.5	307.1±86.4	301.0±65.8	10	52***	7	-2
Ni	15.2±4.66	8.68±2.56	14.9±5.65	15.1±3.8	-2	71***	0	2
Pb	41.5±32.6	30.55±15.87	35.0±17.9	35.8±11.2	-16	15	-14	2
Sn	0.22±0.18	0.12±0.20	0.51±0.76	0.41±0.31	130*	309*	85**	-20
Tl	0.12±0.03	0.10±0.05	0.19±0.06	0.20±0.06	57***	85***	63**	4
V	18.9±5.34	18.42±10.09	32.1±7.07	29.0±6.1	69***	74***	53**	-10

ND not detected

Values are given as mean ± standard deviation

* $P < 0.05$; ** $P < 0.01$; *** $P < 0.001$

considered a cleaner element for various reasons. For example, it results in a runoff, helping to remove pollutants and particles present on superficial soil. Precipitation also favors the vegetative growth of the plant and water accumulation, facilitating a dilution effect in comparison to vegetation samples collected in years of drought [20]. At any rate, metal concentrations in both soils and herbage from the current survey were generally similar to data recently reported for other urban areas [26, 27], and far below the reference value set by the Catalan Agency of Waste for the most restrictive scenario [28].

The concentrations of metals in herbage and soils samples collected in 2010, according to the specific zones of sampling (urban or rural), are summarized in Table 3. Metal levels were very similar independently on the area of collection. Only Mn in vegetation showed significant higher concentrations in rural zones. Similarly, no significant differences in metal levels ($P > 0.05$) were observed when classifying the different sample locations according to the distance or direction to the HWI. Pollutant emissions from the HWI are periodically measured by sampling stack air. In 2010, metal levels in emission air ranged from <0.2 to $7.1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (data corrected to 11% O_2) for Hg and Pb, respectively. The profile of the emission concentrations was compared with those corresponding to soil and vegetation samples collected in 2009 and 2010, respectively (Fig. 2). Although Mn was the most abundant element in the three matrices (42%, 73%, and 95% in air, soil, and vegetation, respectively), the relative contribution of the remaining chemicals was notably higher in emission samples. The differences were especially notorious between air and vegetation, a short-term environmental monitor, for some carcinogenic elements (As, Cd, and Cr). This lack of similarities in the metal profiles would be a clear indication that the plant is not a particular source of metal pollution for the surrounding environment.

Human Health Risk Assessment

Metal concentrations from soil samples in the vicinity of the HWI were used to estimate the carcinogenic and non-carcinogenic risks for the population living in the area under potential

Table 3 Metal concentration ($\mu\text{g/g}$) in herbage (2010) and soil (2009) samples collected in rural and urban areas near an HWI (Constantí, Catalonia, NE Spain)

	Herbage			Soil		
	Urban	Rural	<i>P</i>	Urban	Rural	<i>P</i>
As	0.12±0.06	ND	NS	8.54±2.71	8.79±2.33	NS
Be	ND	ND	–	0.57±0.06	0.59±0.20	NS
Cd	0.03±0.01	0.03±0.01	NS	0.22±0.01	0.21±0.07	NS
Cr	0.53±0.46	0.47±0.21	NS	17.79±4.04	21.09±4.77	NS
Hg	ND	ND	–	0.03±0.01	0.04±0.04	NS
Mn	37.9±8.0	54.2±13.2	<0.01	295.1±29.4	301.7±67.8	NS
Ni	1.40±0.95	1.42±0.55	NS	13.42±3.78	15.33±3.80	NS
Pb	0.13±0.11	0.15±0.16	NS	36.65±10.87	36.05±11.47	NS
Sn	0.11±0.09	0.08±0.04	NS	0.68±0.60	0.39±0.27	NS
Tl	ND	ND	–	0.16±0.07	0.20±0.06	NS
V	0.14±0.05	0.12±0.01	NS	28.25±6.48	32.46±7.04	NS

ND not detected, NS not significant

influence of the facility. When compared with PRGs, all the analyzed elements showed values within the safe interval for non-carcinogenic risks, with percentages below 100% in all cases (Fig. 3). Unlike our preceding survey [13], in which V showed the highest percentage of soil screening levels (around 32%), values from the current survey revealed that soil concentrations of V were 20-fold lower than the safety values. Based on data from 2009, Mn, especially in rural areas, and Tl were the metals currently leading to higher soil screening levels. In contrast to previous campaigns, among the carcinogenic metals, none of

Fig. 2 Metal profile in HWI stack emission air, as well as in soil and vegetation samples collected in the surroundings of the facility

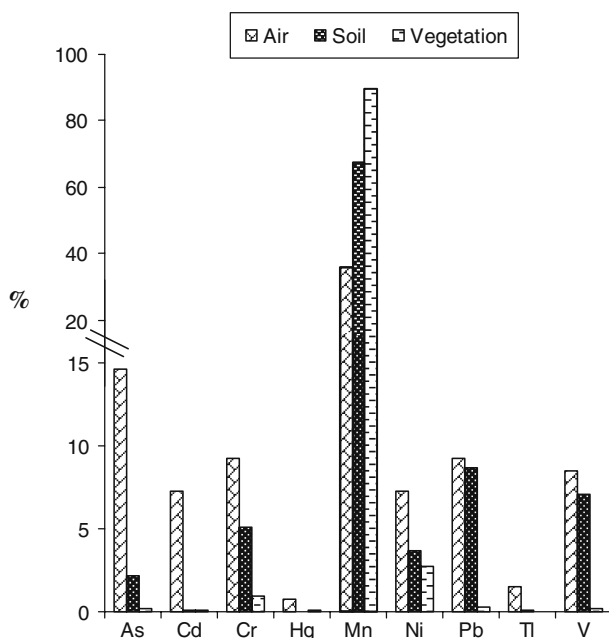
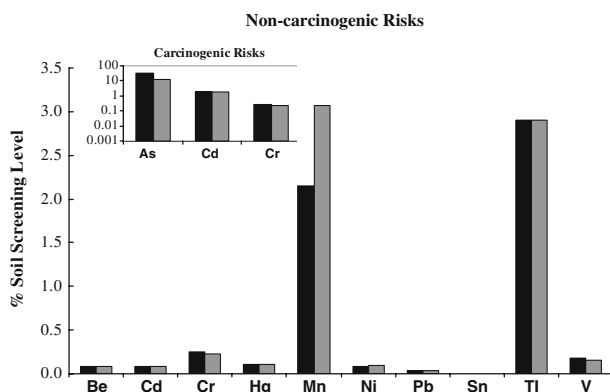


Fig. 3 Non-carcinogenic and carcinogenic risks for subjects living in both urban (*black bars*) and rural (*grey bars*) areas near the HWI. Values are given based on metal concentrations in soils obtained in the current study and compared with those established as Preliminary Remediation Goals by the US EPA [23]



these elements (As, Cd, or Cr) surpassed the screening level of 100% (Fig. 3). Regarding As, the important reduction from 1000 to 30%, respect to the threshold values established as PRGs, could be related to the lower current concentrations of this element in soils from rural areas. In spite of these encouraging results, efforts should continue to minimize the release of carcinogenic and non-carcinogenic elements to the environment.

The predicted oral and inhalation daily exposures, together with the hazard quotients for adults and children living nearby the HWI, are presented in Tables 4 and 5, respectively. As observed in earlier studies [13], the hazard quotient (HQ) for any of the elements did not exceed the safe value of 1. Calculations were only performed for children since they are one of the most sensitive groups of population. Accompanying a reduction in the predicted oral and inhalation daily exposures, there was a notable reduction in the cancer risk due to inhalation and ingestion of these compounds for the population living in the vicinity of the facility (Fig. 4). Cancer risks due to exposure to those elements were below the range 10^{-6} to 10^{-4} , which is considered acceptable in terms of human carcinogenic risks.

Table 4 Predicted heavy metal oral exposure ($\text{mg kg}^{-1} \text{day}^{-1}$) and HQ for adults and children living in rural and urban areas near an HWI

	RfD _o ($\text{mg kg}^{-1} \text{day}^{-1}$)	Adults				Children			
		Urban		Rural		Urban		Rural	
		Exposure	HQ	Exposure	HQ	Exposure	HQ	Exposure	HQ
As	3.00E-04	8.57E-08	2.86E-04	3.57E-08	1.19E-04	1.60E-06	5.33E-03	6.67E-07	2.22E-03
Be	2.00E-03	8.93E-08	4.46E-05	8.93E-08	4.46E-05	1.67E-06	8.33E-04	1.67E-06	8.33E-04
Cd	5.00E-04	2.14E-08	4.29E-05	2.14E-08	4.29E-05	4.00E-07	8.00E-04	4.00E-07	8.00E-04
Cr ^a	3.00E-03	3.79E-07	1.26E-04	3.36E-07	1.12E-04	7.07E-06	2.36E-03	6.27E-06	2.09E-03
Hg	3.00E-04	1.79E-08	5.95E-05	1.79E-08	5.95E-06	3.33E-07	1.11E-04	3.33E-07	1.11E-04
Mn	2.40E-02	2.71E-05	1.13E-03	3.87E-05	1.61E-03	5.05E-04	2.11E-02	7.23E-04	3.01E-02
Ni	2.00E-02	1.00E-06	5.00E-05	1.01E-06	5.07E-05	1.87E-05	9.33E-04	1.89E-05	9.47E-04
Pb	3.50E-03	9.29E-08	2.65E-05	1.07E-07	3.06E-05	1.73E-06	4.95E-04	2.00E-06	5.71E-04
Sn	6.00E-01	7.86E-08	1.31E-07	5.71E-08	9.52E-08	1.47E-06	2.44E-06	1.07E-06	1.78E-06
Tl	6.60E-05	1.07E-07	1.62E-03	1.07E-07	1.62E-03	2.00E-06	3.03E-02	2.00E-06	3.03E-02
V	1.00E-03	1.00E-07	1.00E-04	8.57E-08	0.57E-05	1.87E-06	1.87E-03	1.60E-06	1.60E-03

^a Given as Cr⁶⁺

Table 5 Predicted inhalation exposure (mg kg⁻¹ day⁻¹) and HQ for heavy metals in adults and children living in rural and urban areas near aN HWI

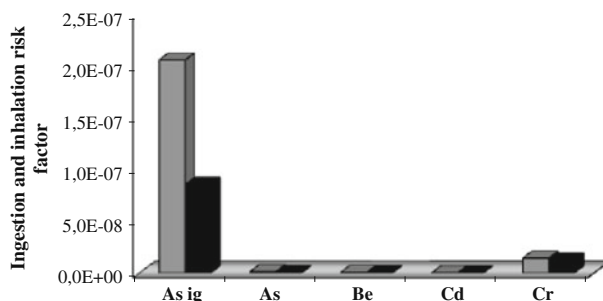
	Adults				Children			
	Urban		Rural		Urban		Rural	
	Exposure	HQ	Exposure	HQ	Exposure	HQ	Exposure	HQ
As	8.91E-10	0.11	3.71E-10	0.04	2.08E-09	0.11	8.67E-10	0.04
Be	9.29E-10	2.81E-04	9.29E-10	2.81E-04	2.17E-09	2.81E-04	2.17E-09	2.81E-04
Cd	2.23E-10	2.81E-04	2.23E-10	2.81E-04	5.20E-10	2.81E-04	5.20E-10	2.81E-04
Cr ^a	3.94E-09	8.72E-04	3.49E-09	7.73E-04	9.19E-09	8.72E-04	8.15E-09	7.73E-04
Hg	1.86E-10	3.69E-04	1.86E-10	3.69E-04	4.33E-10	3.69E-04	4.33E-10	3.69E-04
Mn	2.82E-07	6.75E-04	4.03E-07	9.66E-04	6.57E-07	6.75E-04	9.39E-07	9.66E-04
Ni	1.04E-08	3.10E-04	1.05E-08	3.15E-04	2.43E-08	3.10E-04	2.46E-08	3.15E-04
Pb	9.66E-10	1.13E-04	1.11E-09	1.30E-04	2.25E-09	1.13E-04	2.60E-09	1.30E-04
Sn	8.17E-10	8.13E-07	5.94E-10	5.91E-07	1.91E-09	8.13E-07	1.39E-09	5.91E-07
Tl	1.11E-09	1.01E-02	1.11E-09	1.01E-02	2.60E-09	1.01E-02	2.60E-09	1.01E-02
V	1.04E-09	6.21E-04	8.91E-10	5.32E-04	2.43E-09	6.21E-04	2.08E-09	5.32E-04

^a Given as Cr⁶⁺

As part of the surveillance program to measure the environmental and biological levels of pollutants around the HWI of Constantí, the dietary exposure of the same chemicals is also periodically controlled since 1998 [29]. It must be highlighted that, as largely stated, more than 90–95% of the total daily exposure to metals comes from the diet [30, 31]. In our most recent investigation in the area [32], the dietary intake of metals for the adult population living in Tarragona County was estimated in a range between 4.6 and 2,229 µg/day (Cd and Mn, respectively). These values indicate that environmental exposure to metals means less than 1% of the total exposure for the residents near the HWI.

In agreement with our previous surveys, data from this study shows that the HWI of Constantí does not mean, now or at any time since its beginning in 1998, an important source of heavy metal pollution in the area under its potential influence. Metal levels present in this area are similar to those found in the surroundings of other potential industrial emission sources, such as an MSWI and a chemical/petrochemical complex, situated in the same region [1, 11, 33]. Moreover, similar levels have been reported in the scientific literature for urban and industrial areas [34]. The considerable variability in metal concentrations found in soil and herbage samples is in agreement with the results of

Fig. 4 Cancer risk due to inhalation and ingestion of heavy metals for children living in rural (grey bars) and urban (black bars) areas nearby the HWI. *As ig* is inorganic As



previous studies. It clearly demonstrates that other sources rather than the HWI may partly account for the state-of-pollution in the area under evaluation. In addition, the meteorological conditions seem to play a key role in the burden of environmental pollutants.

On the other hand, the conclusions of the present study, together with those regarding to PCDD/Fs [35], demonstrate the usefulness of performing multiyear monitoring programs instead of investigations based on only single campaigns. Point samplings only allow the extraction of very limited information of the environmental status within the zones under study. In contrast, pluriannual studies mean an important advantage to get a reliable “movie” on the rate of pollutant levels. The latter is certainly a more refined approach to understand the initial situation and, if necessary, to adopt corrective measures. Likewise, using diverse matrices as environmental monitors is an additional tool of interest to get as much information as possible from monitoring programs.

Acknowledgement This study was financially supported by “Agència de Residus de Catalunya”, Generalitat de Catalunya, Barcelona, Catalonia, Spain.

References

1. Mari M, Ferré-Huguet N, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2007) Temporal trends in metal concentrations in soils and herbage collected near a municipal waste incinerator: human health risks. *Hum Ecol Risk Assess* 13:457–472
2. Morselli L, De Robertis C, Luzi J, Passarini F, Vassura I (2008) Environmental impacts of waste incineration in a regional system (Emilia Romagna, Italy) evaluated from a life cycle perspective. *J Hazard Mater* 159:505–511
3. Domingo JL (2002) Public fear of dioxins from modern municipal waste incinerators is not justified. *Environ Health Perspect* 110:A288–A289
4. Cook AG, Weinstein P, Centeno JA (2005) Health effects of natural dust: role of trace elements and compounds. *Biol Trace Elem Res* 103:1–15
5. Massadeh A, Al-Momani F, Elbetieha A (2007) Assessment of heavy metals concentrations in soil samples from the vicinity of busyroads: influence on *Drosophila melanogaster* life cycle. *Biol Trace Elem Res* 122:1–8
6. Sekhavatjou MS, Hosseini Alhashemi A, Rostami A (2011) Comparison of trace element concentrations in ambient air of industrial and residential areas in Tehran city. *Biol Trace Elem Res*. doi:10.1007/s12011-011-9001-5
7. Kuo NW, Ma HW, Yang YM, Hsiao TY, Huang CM (2007) An investigation on the potential of metal recovery from the municipal waste incinerator in Taiwan. *Waste Manage* 27:1673–1679
8. Morselli L, Passarini F, Bartoli M (2002) The environmental fate of heavy metals arising from a MSW incineration plant. *Waste Manage* 22:875–881
9. Nadal M, Domingo JL (2010) Methodological approaches for assessing human health risks of waste management plants. Experiences from Catalonia (Spain). In: Haghi AK (ed) *Waste management: research advances to convert waste to wealth*. Nova, New York, pp 223–234
10. Klečka G, Persoon C, Currie R (2010) Chemicals of emerging concern in the Great Lakes Basin: an analysis of environmental exposures. *Rev Environ Contam Toxicol* 207:1–93
11. Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2004) Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. *Sci Total Environ* 321:59–69
12. Schuhmacher M, Agramunt MC, Bocio A, Domingo JL, de Kok HAM (2003) Annual variation in the levels of metals and PCDD/PCDFs in soil and herbage samples collected near a cement plant. *Environ Int* 29:415–421
13. Ferré-Huguet N, Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, Borrajo MA, Domingo JL (2007) Monitoring metals near a hazardous waste incinerator. Temporal trend in soils and herbage. *Bull Environ Contam Toxicol* 79:130–134

14. Schuhmacher M, Nadal M, Domingo JL (2009) Environmental monitoring of PCDD/Fs and metals in the vicinity of a cement plant after using sewage sludge as a secondary fuel. *Chemosphere* 74:1502–1508
15. Nadal M, Bocio A, Schuhmacher M, Domingo JL (2005) Trends in the levels of metals in soils and vegetation samples collected near a hazardous waste incinerator. *Arch Environ Contam Toxicol* 49:290–298
16. Ferré-Huguet N, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2006) Environmental impact and human health risks of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the vicinity of a new hazardous waste incinerator: a case study. *Environ Sci Technol* 40:61–66
17. Nadal M, Bocio A, Schuhmacher M, Domingo JL (2005) Monitoring metals in the population living in the vicinity of a hazardous waste incinerator: levels in hair of school children. *Biol Trace Elem Res* 104:203–213
18. Bocio A, Nadal M, Garcia F, Domingo JL (2005) Monitoring metals in the population living in the vicinity of a hazardous waste incinerator: concentrations in autopsy tissues. *Biol Trace Elem Res* 106:41–50
19. Ferré-Huguet N, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2009) Monitoring metals in blood and hair of the population living near a hazardous waste incinerator: temporal trend. *Biol Trace Elem Res* 128:191–199
20. Vilaverde L, Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, Domingo JL (2010) Monitoring temporal trends in environmental levels of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans: results from a 10-year surveillance program of a hazardous waste incinerator. *Arch Environ Contam Toxicol* 59:521–531
21. Vilaverde L, Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, Domingo JL (2009) Modification of an environmental surveillance program to monitor PCDD/Fs and metals around a municipal solid waste incinerator. *J Environ Sci Health A* 44:1343–1352
22. Rovira J, Mari M, Schuhmacher M, Nadal M, Domingo JL (2011) Monitoring environmental pollutants in the vicinity of a cement plant: a temporal study. *Arch Environ Contam Toxicol* 60:372–384
23. US EPA (2009) Preliminary Remediation Goals. United States Environmental Protection Agency. Available at: www.epa.gov/region9/superfund/prg/
24. Rovira J, Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2010) Environmental monitoring of metals, PCDD/Fs and PCBs as a complementary tool of biological surveillance to assess human health risks. *Chemosphere* 80:1183–1189
25. Rovira J, Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2010) Partial replacement of fossil fuel in a cement plant: risk assessment for the population living in the neighborhood. *Sci Total Environ* 408:5372–5380
26. Acosta JA, Cano AF, Arocena JM, Debela F, Martínez-Martínez S (2009) Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain). *Geoderma* 149:101–109
27. Bech J, Tume P, Longan L, Reverter F, Bech J, Tume L, Tempio M (2008) Concentration of Cd, Cu, Pb, Zn, Al, and Fe in soils of Manresa, NE Spain. *Environ Monit Assess* 145:257–266
28. ARC (2009) Nivells genèrics de referència dels elements traça en sòls a Catalunya per la protecció de la salut humana. Waste Agency of Catalonia, Generalitat de Catalunya [in Catalan]
29. Bocio A, Nadal M, Domingo JL (2005) Human exposure to metals through the diet in Tarragona, Spain: temporal trend. *Biol Trace Elem Res* 104:193–201
30. Martí-Cid R, Llobet JM, Castell V, Domingo JL (2008) Dietary intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by the population of Catalonia, Spain. *Biol Trace Elem Res* 125:120–132
31. Martorell I, Perelló G, Martí-Cid R, Llobet JM, Castell V, Domingo JL (2011) Human exposure to arsenic, cadmium, mercury, and lead from foods in Catalonia, Spain: temporal trend. *Biol Trace Elem Res*. doi:10.1007/s12011-010-8787-x
32. Martí-Cid R, Perelló G, Domingo JL (2009) Dietary exposure to metals by individuals living near a hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain: temporal trend. *Biol Trace Elem Res* 131:245–254
33. Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, Domingo JL (2009) Multi-compartmental environmental surveillance of a petrochemical area: levels of micropollutants. *Environ Int* 35:227–235
34. Rovira J, Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2011) Use of sewage sludge as secondary fuel in a cement plant: human health risks. *Environ Int* 37:105–111
35. Schuhmacher M, Domingo JL (2006) Long-term study of environmental levels of dioxins and furans in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Environ Int* 32:397–404

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Discussió Article 5

El Mn va ser el metall que va presentar major concentració en herbes amb una mitjana de 44.0 i 50.4 µg/g al 2008 i al 2010, respectivament. Per contra Be, Hg i Tl es van trobar per sota del seu respectiu límit de detecció en totes les mostres. Es va observar un augment estadísticament significatiu en les concentracions de Cr i Ni entre el primer (1998) i l'últim estudi (2010) ($p < 0.001$). D'altra banda, es va donar una reducció significativa per al Cd, Pb, Sn i V, en el mateix període. Comparant amb l'estudi previ (2008), es va observar una disminució significativa dels nivells de Cr i V.

En sòls, el Mn també va ser l'element que va presentar les concentracions majors amb una mitjana de 301.0 µg/g. Per contra el Hg, el Cd i el Tl van presentar els valors més baixos. Respecte a l'estudi blanc (1998), les concentracions de metalls en sòls van augmentar considerablement, amb un increment especialment significatiu en el cas de l'As, el Be, el Cr, l'Sn, el Tl i el V ($p < 0.001$). Així mateix, es va observar una disminució estadísticament significativa per al Cd ($p < 0.05$) i el Hg ($p < 0.001$). Tot i així, representa una disminució de les concentracions respecte a l'estudi anterior (2008) en la majoria de metalls analitzats, tot i que no de manera estadísticament significativa. La causa principal podria ser deguda a les especials condicions meteorològiques de l'època primaveral de 2008, caracteritzada per una pluviometria escassa, a diferència dels anys anteriors. La disminució pluviomètrica hauria pogut comportar un menor escolament superficial i, per tant, una major acumulació de partícules i contaminants en sòls. En canvi, la primavera del 2009 va presentar un increment de pluviometria respecte al 2008, la qual cosa podria explicar les diferències en les concentracions entre ambdós estudis. Tanmateix, les concentracions de metalls en herbes i sòls del Camp de Tarragona continuen sent similars i/o inferiors en comparació amb les observades a altres punts de Catalunya o en estudis científics internacionals. A més, la caracterització dels nivells en funció de l'àrea de recollida, la distància i/o direcció respecte a la planta mostrarà que la planta no suposa una font significativa de contaminació per metalls pesants.

L'estudi particular d'avaluació de riscos indica que les actuals concentracions de metalls a les rodalies de la instal·lació no suposen un notable risc cancerigen i no

cancerigen addicional per a la població resident, essent els riscos assumibles segons els estàndards reguladors internacionals. La gran variabilitat de les concentracions de metalls tant en mostres de vegetació com de sòls, demostra que altres fonts de contaminació a part de la planta poden explicar l'estat de la contaminació de la zona d'estudi. A més, les condicions meteorològiques sembla que tenen un paper clau en la càrrega ambiental dels contaminants. Aquest estudi demostra la utilitat de porta a terme programes plurianuals de vigilància enfront les investigacions basades en una sola campanya de mostreig. La complementaritat en la utilització de matrius diverses com a monitors ambientals és una eina addicional d'interès per obtenir informació útil en els programes de vigilància.

Capítol VI. Ecoparc-2 de Montcada i Reixac

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Resum Article 6

L'objectiu d'aquest estudi va ser analitzar les concentracions en aire de contaminants químics i microbiològics a les proximitats de l'Ecoparc-2, situat a Montcada i Reixac, així com poder determinar les tendències estacionals. També es van avaluar l'exposició humana als agents i es van caracteritzar els riscos per a la salut de la població local.

Les mostres d'aire van ser recollides a diferents distàncies i direccions del vent des de l'Ecoparc-2, en dues campanyes diferents (hivern i estiu 2010). Els nivells de 19 compostos orgànics volàtils (COVs) es van analitzar per CG-MS i HPLC-UV, mentre que també es va determinar la quantitat de bacteris totals, bacteris gram negatius i fongs (incloent *Aspergillus fumigatus*).

La concentració mitjana de COVs va ser de 32.4 i 15.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a l'hivern i a l'estiu, respectivament. Aquests resultats estan d'acord amb dades obtingudes de la literatura científica, on s'ha establert una correlació inversa entre els nivells en aire de COVs i la temperatura. Per contra, es va trobar un augment de les concentracions de la majoria dels contaminants microbiològics a l'estiu. Tot i això, aquestes diferències no van ser significatives entre les dues campanyes. A més, no hi va haver diferències significatives en funció de les direccions del vent i les distàncies estudiades. Per altra banda, els nivells de COVs van trobar-se varis ordres de magnitud per sota als observats recentment en un estudi "indoor" a les mateixes instal·lacions de l'Ecoparc-2.

Els nivells determinats de COVs a les immediacions de l'Ecoparc-2 no han de significar un risc cancerigen i no cancerigen addicional per als subjectes que viuen a la zona. A més, les concentracions actuals al medi dels agents químics i microbiològics es troben per sota dels llindars recomanats pels organismes reguladors.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Article 6: “Volatile organic compounds and bioaerosols in the vicinity of a municipal waste organic fraction treatment plant. Human health risks.” En premsa a: Environmental Science and Pollution Research

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Volatile organic compounds and bioaerosols in the vicinity of a municipal waste organic fraction treatment plant. Human health risks

Lolita Vilaverd · Martí Nadal · María J. Figueras · José L. Domingo

Received: 22 March 2011 / Accepted: 8 June 2011
© Springer-Verlag 2011

Abstract

Purpose The aim of this study was to analyze air concentrations of chemical and microbiological pollutants in the vicinity of an organic waste treatment plant, Ecoparc-2, located in Montcada i Reixac (Catalonia, Spain), as well as to determine the seasonal trends. The human health risks due to the presence of those agents were also assessed.

Methods Air samples were collected at different distances and wind directions from the Ecoparc-2 in two campaigns (winter and summer of 2010). The levels of 19 volatile organic compounds (VOCs) were analyzed by GC-MS or HPLC-UV. In turn, the airborne amount of total bacteria, gram-negative bacteria, and fungi (including *Aspergillus fumigatus*) was also determined.

Results Mean VOC concentrations were found to be 32.4 and 15.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in winter and summer, respectively. Fungi at 25°C presented the highest geometric mean (1,126 and 863 cfu/m³ in winter and summer, respectively), while the concentrations of fungi at 37°C and total bacteria were also important in the hot season (332 and 250 cfu/m³, respectively). These results are in agreement with data obtained from the scientific literature. Anyhow, no significant differences were observed

between both campaigns including those related to distances and wind directions. The current pollutant levels in the surrounding environment were also various orders of magnitude lower than those recently observed inside the facility.

Conclusions The human exposure to VOCs near the Ecoparc-2 was estimated to be low. Furthermore, the current environmental concentrations of those chemical and microbiological agents were clearly below threshold values recommended by regulatory organizations.

Keywords Volatile organic compounds (VOCs) · Bioaerosols · Mechanical-biological treatment (MBT) plant · Municipal solid waste · Air · Human health risks

1 Introduction

The social and industrial development of modern societies has meant an increase in the generation and accumulation of waste, which is an environmental problem of great importance in industrialized countries. Because of legislative, environmental, economic, and social constraints, the identification of sustainable disposal routes for the management of municipal solid waste (MSW) is a very important issue (de Araújo et al. 2010). Among the current possibilities to handle organic waste, sorting–composting is one of the most promising viable alternatives, mainly before landfilling or incineration (Donovan et al. 2010). As a recovery of materials (compost) and energy is achieved, the mechanical–biological treatment (MBT) approach presents many advantages in comparison to other waste management options (Hargreaves et al. 2008). However, an important amount of hazardous agents may be released in air during the waste sorting, composting, and compost refining (Giusti 2009; Müller et al. 2004b), which

Responsible editor: Euripides Stephanou

L. Vilaverd · M. Nadal · J. L. Domingo (✉)
Laboratory of Toxicology and Environmental Health,
School of Medicine, IISPV, Universitat Rovira i Virgili,
Sant Llorenç 21,
43201 Reus, Catalonia, Spain
e-mail: joseluis.domingo@urv.cat

M. J. Figueras
Unit of Microbiology, School of Medicine, IISPV,
Universitat Rovira i Virgili,
Sant Llorenç 21,
43201 Reus, Catalonia, Spain

can ultimately affect the health of workers (Domingo and Nadal 2009; Sánchez-Monedero et al. 2005). This concern arises because of their potential to cause also adverse health effects in the population living near such facilities (Müller et al. 2004a; Sykes et al. 2007). A varied typology of bioaerosols (bacteria, fungi, spores, etc.) is generated during waste composting (Déportes et al. 1995) and similar processes. Some of these airborne bioagents can be the cause of a variety of infectious diseases, as well as allergies and toxic effects (Chen et al. 2010). On the other hand, volatile organic compounds (VOCs), one of the major family of air pollutants due to their malodorous and hazardous properties (Durmusoglu et al. 2010), are also emitted to air (Eitzer 1995). Within this group, benzene, 1,3-butadiene and formaldehyde have been marked as carcinogens by the International Agency for Cancer Research. In turn, benzene, ethylbenzene, toluene, and *o*-, *m*-, and *p*-xylenes (BTEX) are also included in the Clean Air Act (USA) of 1990, according to the Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Moreover, VOCs also play a significant role in the formation of tropospheric O₃ and urban aerosols precursors (Król et al. 2010).

Ecoparks, the commercial name of MBT plants in Catalonia (Spain), are set up to get a valorisation of energy and materials through two operation lines aimed at treating the MSW organic fraction and the remaining fraction. In addition, Ecoparks are designed to reduce the amount of refuse and to improve its characteristics in order to accomplish with the EU legislation. Four facilities are already operating in Catalonia. One of them, Ecoparc-2 (Montcada i Reixac), is currently managing an important percentage of the municipal waste organic fraction generated within the metropolitan area of Barcelona. Recently, we determined the levels of microbiological and chemical pollutants in various sampling sites within the facility in order to assess the potential occupational hazards (Nadal et al. 2009). Some areas were detected as highly impacted by bioaerosols and VOCs, which led to a recommendation to the workers to extend the use of preventive measures (filter masks, gloves, etc.) and the execution of additional operations such as waste humectation and biofilters. As a consequence of the great indoor levels of those pollutants, the implementation of a surveillance program to evaluate the impact of Ecoparc-2 in the surrounding environment was planned and executed. Here, we present the results of the first year after this monitoring study was initiated. Airborne concentrations of VOCs and bioaerosols (bacteria and fungi) were determined in the vicinity of the organic waste treatment facility (Ecoparc-2). Seasonal trends were assessed by comparing the results from two campaigns, which were performed in winter and summer. Finally, the health risks derived from exposure to those agents were assessed for the local population.

2 Materials and methods

2.1 Study area

The Ecoparc-2 is located in Montcada i Reixac (Barcelona, Catalonia, Spain). In 2004, when the plant started to operate, it had a total management capacity of 240,000 t/year of waste, basically composed of MSW organic fractions and green residues from various municipalities of the metropolitan area of Barcelona. Recently, a new packaging line was launched to treat plastic light containers, allowing an additional annual processing of 27,500 t, reaching up to a total capacity of 267,500 t/year. In February and July of 2010, two surveys were performed in the framework of a large environmental monitoring study, which was aimed at analyzing the levels of chemical and microbiological pollutants around the Ecoparc-2. Air samples were collected at 12 points, situated at three different distances (300, 600, and 900 m) and four wind directions (N, W—upwind, SW—downwind, and SE) from the facility. The selection of the sampling points (Fig. 1) was done according to the presence of sensitive population and other potentially pollutant sources, as well as to the results of a previously executed odor study. Special attention was paid on N1 and SW3, where a pig farm and a school are, respectively, located.

2.2 Sampling and analysis

Air samples for the determination of VOCs and bioaerosols were collected at each sampling point. Regarding microbial levels, quintuplicate samples were taken. A number of indicator agents was included: total bacteria and fungi as general indicators, gram-negative bacteria as indicators of opportunistic pathogens, and *Aspergillus fumigatus* as hazardous fungus. Details on the methodological procedure were recently reported (Vilavert et al. 2009). Briefly, sampling was carried out by means of a Sampl'Air Lite device (AES Laboratoires, Bruz, France) with an air-flow rate set at 100 L/min. The air collection was 1 min long, except for gram-negative bacteria, for which the sampling duration was extended to 3 min. Therefore, air volumes were 100 L for all bioaerosols except for gram-negative bacteria (300 L). Petri dishes with triptic soy agar and MacConkey culture media were incubated at 37°C to determine the levels of total and gram-negative bacteria, respectively. In turn, the fungal (including *A. fumigatus*) growth was assessed on a potato dextrose agar culture medium at two temperatures (25°C and 37°C). Microbiological results were expressed as the total number of colony-forming units per cubic meter of air. Following the ISO 8199:2005 standard, Petri dishes showing colony-forming units >200 were expressed as too numerous to count, and therefore they were excluded from the statistical treatment.

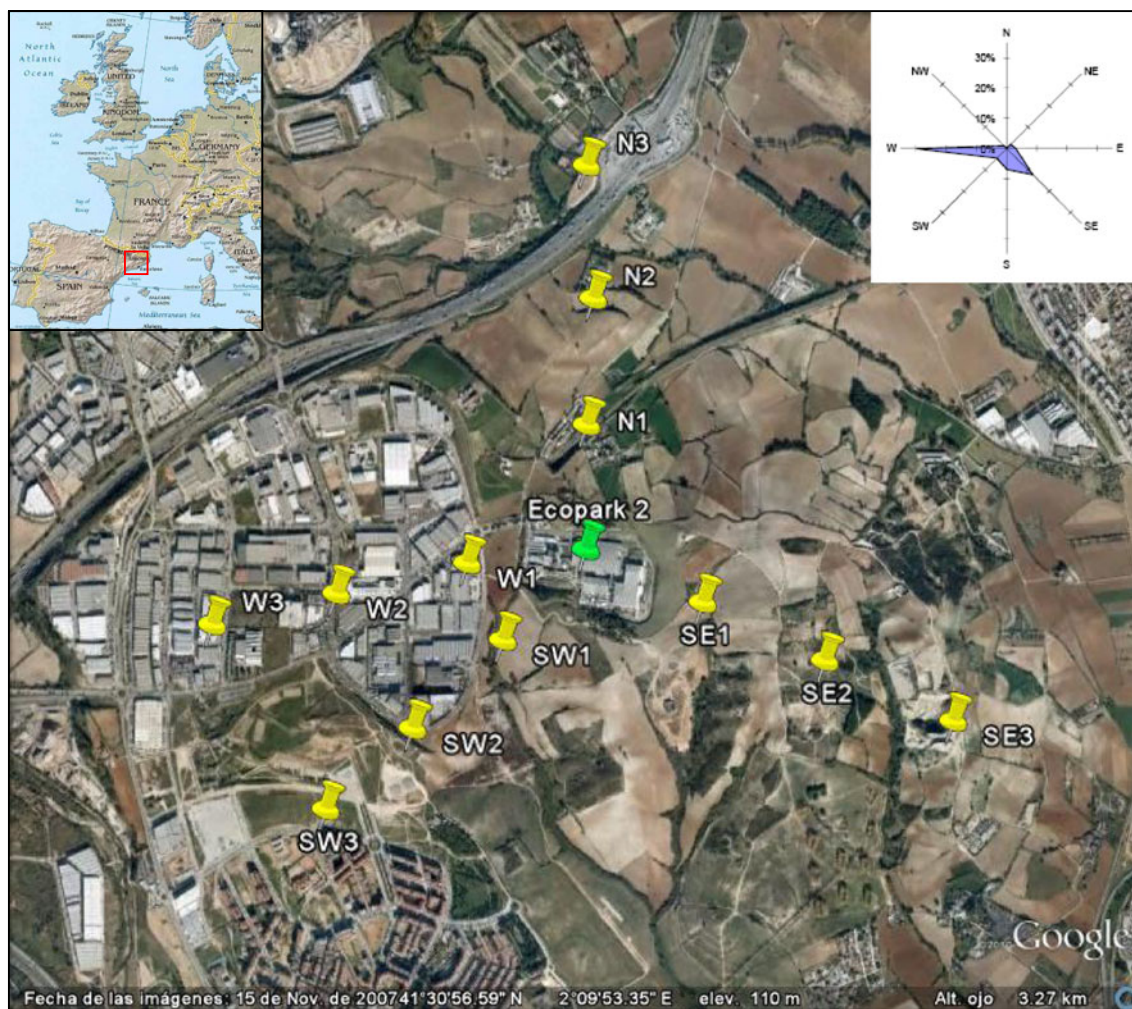


Fig. 1 Location of the 12 sampling points in the vicinity of the Ecoparc-2 (Montcada i Reixac, Catalonia, Spain). *Wind rose* indicates where the wind comes from

On the other hand, the levels of 19 individual VOCs were determined: benzene; toluene; ethylbenzene; *m,p*-xylene; *o*-xylene; styrene; naphthalene; methylene chloride; 1,2-dichloroethane; chloroform; trichloroethylene; tetrachloroethylene; 1,3-butadiene; 1,3,5-trimethylbenzene; 1,2,4-trimethylbenzene; *p*-isopropyltoluene; *n*-propylbenzene; isopropylbenzene, and formaldehyde. An Airchek 2000 sampling pump (SKC Inc., Eighty Four, PA, USA) was used for air collection. Samples were taken by passing air through two sorbent tubes containing: (a) synthetic carbon (Anasorb 747, SKC Inc.) for trapping most VOCs and (b) 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated silica gel for formaldehyde sampling. Flow rates were set at 1 L/min for most VOCs and 0.5 L/min for formaldehyde. As the sampling took place for 6 h, total air volumes were approximately 360 L for most VOCs, being 180 L for formaldehyde.

The samples were rapidly transferred to the lab, where they were kept at -20°C until analysis. The

target compounds, exempting formaldehyde, were extracted by liquid desorption with 1–3 mL of carbon sulfide for at least 60 min. Analysis was carried out by using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS) equipped with a Rtx-1 fused-silica capillary column (30 m \times 0.32 mm \times 1.5 μm). Formaldehyde was desorbed from tubes with 2 mL of acetonitrile in an ultrasonic bath for 30 min. The analysis was done by high pressure liquid chromatography with UV detection using a C-18 column (5 μm , 200 cm \times 4.6 mm). The quality control/quality assurance was checked by analyzing reference standards, blanks, and replicate samples. The limit of quantification (LOQ) for most chemicals was 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The only exceptions were formaldehyde (0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); trichloroethylene (0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); 1,2-dichloroethane and chloroform (0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); 1,3-butadiene (1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); tetrachloroethylene (3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); and methylene chloride (5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

2.3 Human health risks

The airborne concentrations of VOCs were used to evaluate the non-occupational exposure to those chemicals through air inhalation. This has been identified as an important pathway of exposure, especially for some VOCs such as ethylbenzene or xylenes (López et al. 2008). For that purpose, the Risk Assessment Guidance for Superfund, developed by the United States Environmental Protection Agency (US EPA 2009), was followed. Exposure concentration (EC) was firstly calculated by applying the following equation:

$$EC_{inh} = \frac{C_{air} \times ET \times EF \times ED}{AT \times 365 \times 24} \quad (1)$$

where EC_{inh} is the exposure concentration (in micrograms per cubic meter), C_{air} is the air concentration of each VOC (in micrograms per cubic meter), ET is the exposure time (24 h day⁻¹), EF is the exposure frequency (350 days year⁻¹), ED is the exposure duration (30 years), and AT is the averaging time (25 years for non-carcinogenic substances and 70 years for carcinogenic chemicals). Furthermore, the non-cancer risk [hazard quotient (HQ)] due to exposure to each individual compound was estimated by comparing EC and the inhalation reference concentration (RfC_i, in milligrams per cubic meter):

$$HQ = \frac{EC_{inh}}{RfC_i} \times 1,000 \mu\text{g}/\text{mg} \quad (2)$$

On the other hand, the carcinogenic risk (CR) was calculated by multiplying EC by the US EPA inhalation unit risk (IUR):

$$CR = EC_{inh} \times IUR \quad (3)$$

Because of the lack of threshold values to assess human health risks derived from microbiological exposure, these were only evaluated for chemical pollutants.

2.4 Statistics

Data were analyzed by using the SPSS 17.0 statistical software package. The Levene test was applied to analyze the equality of variances. The statistical significance of differences was assessed by applying the Mann–Whitney *U* test. A probability lower than 0.05 ($p < 0.05$) was considered as statistically significant. Chemical and biological agents showing values below the LOQ were assumed to have a concentration of zero (NQ=0).

3 Results and discussion

3.1 Bioaerosols and VOC concentrations

As meteorology may play a key role in the airborne presence of chemical and microbial agents, meteorological conditions were controlled during the sampling. Mean temperatures were 7.6°C and 25.2°C in February and July, respectively, while the relative humidity was 71% in wintertime and 63% in summertime. Finally, the accumulated rainfall was 89 and 24 mm in February and July, respectively. The levels of microbiological pollutants in air samples collected around the Ecoparc-2 during two campaigns are summarized in Table 1. No significant differences between seasons were observed for any of the biological agents. Fungi at 25°C presented the highest levels in both campaigns (geometric mean, 1,126 and 863 cfu/m³ in winter and summer, respectively). Secondly, fungi at 37°C and total bacteria were also important in the hot season (332 and 250 cfu/m³, respectively). The concentration of the remaining bioaerosols (gram-negative bacteria and *A. fumigatus*) was rather low. Although generally airborne values have been reported to be higher in summer than in winter in previous studies (Grisoli et al. 2009; Persoons et al. 2010), as a consequence of the raise in the temperature (Aydogdu et al. 2010), no seasonal changes could be noted in the current investigation. This lack of differences would be more related to environmental fluctuations, rather than methodological limitations, as 60 subsamples of each biological agent were collected in each survey. In addition, it must be highlighted that the subgroups under study did not show a homogeneous seasonal pattern.

In recent years, the increasing construction of new composting plants and other facilities for the treatment of MSW organic fraction has led to perform investigations aimed at assuring that the levels of bioaerosols inside composting plants are not of concern. In the framework of these studies, the concentrations of microbial agents are usually controlled in outdoor samples collected in the vicinity of those waste management plants. Recently, Persoons et al. (2010) reported airborne bacterial concentrations in/around 2 U of a large composting facility. Total bacteria (geometric) mean concentrations of 212 cfu/m³, in a peripheral site next to the green waste composting unit, and 701 cfu/m³, outside the biowaste composting unit, were observed. Moreover, gram-negative bacteria were undetected in the former, and a mean level of 7 cfu/m³ was found in the latter. Ranges of total bacteria in air found in the Ecoparc-2 vicinity are very close to those values. They are also similar to the concentrations found in the surroundings of an MSW incinerator in Tarragona (Catalonia, Spain), where ranges of 44–926 and <1–7 cfu/m³ were detected for total bacteria and gram-negative bacteria, respectively (Vilavert et al. 2009). The concentrations of fungal agents in the

Table 1 Airborne concentrations of microbiological pollutants (in colony-forming units per cubic meter) and VOCs and BTEX (in micrograms per cubic meter) during winter and summer in samples collected around the Ecoparc-2 (Montcada i Reixac, Catalonia, Spain)

	Campaign (2010)	Geometric mean ^a	SD	Median	Minimum	Maximum
Total bacteria (<i>n</i> =60)	February	83	212	77	18	608
	July	250	1,380	136	44	4,452
Gram-negative bacteria (<i>n</i> =60)	February	2	4	ND	ND	15
	July	3	7	4	ND	27
Fungi (25°C) (<i>n</i> =60)	February	1,126	3,109	792	340	11,118
	July	863	1,781	760	216	6,756
<i>A. fumigatus</i> (25°C) (<i>n</i> =60)	February	1	ND	ND	ND	ND
	July	1	1	1	ND	1
Fungi (37°C) (<i>n</i> =60)	February	41	63	45	8	244
	July	332	1,440	266	114	5,256
<i>A. fumigatus</i> (37°C) (<i>n</i> =60)	February	3	54	ND	ND	185
	July	2	5	ND	ND	15
Σ BTEX (<i>n</i> =12)	February	9.88	11.1	9.81	3.08	43.0
	July	8.49	3.49	8.81	3.30	16.3
Σ VOCs (<i>n</i> =12)	February	18.3	52.1	14.4	7.08	193
	July	15.2	4.03	15.5	8.12	21.3

^a For the calculation of the geometric mean, zero values were converted to the unity (0=1)

BTEX benzene, ethylbenzene, toluene, and *o*-, *m*-, and *p*-xylenes, VOCs volatile organic compounds, *n* number of samples collected in each campaign, ND not detected (<LOQ)

surroundings of the Ecopark evaluated here were also in a similar range to reported values in the outdoors of the composting plant and the MSW incinerator mentioned above (Persoons et al. 2010; Vilaverde et al. 2009). The specific study of *A. fumigatus* revealed levels within the same order of magnitude compared to those typical of urban areas (Guinea et al. 2006). However, the concentrations of this species in air samples of residential parks are commonly undetectable (Pankhurst et al. 2011). It must be highlighted that there is a notorious lack of guidelines concerning the maximum amount of fungi and bacteria in ambient air (Vilaverde et al. 2009). Only a few organizations, such as the National Institute of Occupational Safety and Health and the American Conference of Governmental Industrial Hygienists, have derived some recommendations regarding the allowable amount of microbiological agents at the workplace, although those levels cannot be extrapolated to open environments.

The airborne levels of ΣVOCs and BTEX in both campaigns are summarized in Table 1. The (geometric) mean of VOCs in winter and summer was 18.3 and 15.2 µg/m³, respectively. However, this difference was not significant (*p*>0.05). Some authors have pointed out that ambient levels of VOCs may be reduced in summer (Gallego et al. 2008), partially because their photochemical reactivity is prompted to be increased by higher solar radiation (Ras et al. 2010). Figure 2 shows the profile of the 19 VOCs analyzed here. BTEX followed a similar pattern to VOCs, as those were the most abundant compounds.

Individually, toluene was the compound showing the highest concentration in winter, while formaldehyde was predominant in summer. In fact, formaldehyde and 1,2-dichloroethane were the only chemicals showing higher concentrations in summer.

It can be somehow difficult to compare VOC values from other studies, as in each survey the composition/set of chemicals may be different. Therefore, BTEX are sometimes used for comparability purposes, as they are the most analyzed chemicals among VOCs, apart from being also the most

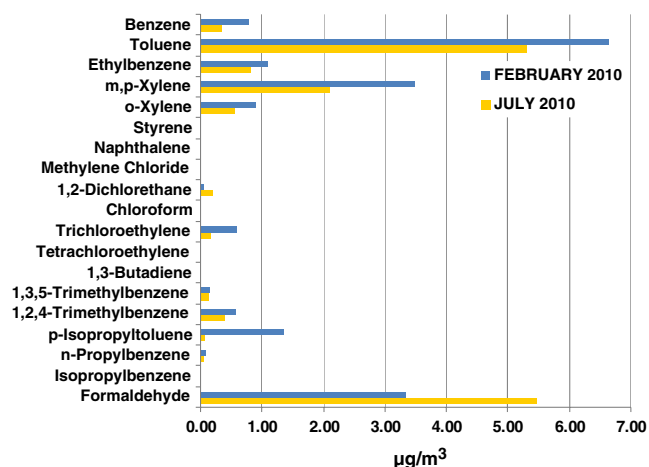


Fig. 2 Profile of VOCs in air samples collected around the Ecoparc-2 of Montcada i Reixac (Catalonia, Spain)

abundant (Ras-Mallorquí et al. 2007). Recently, a BTEX range of 3.7–335 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ was reported in the Kocaeli (Turkey) industrial zone (Pekey and Yilmaz 2011), while a high variability of results has been reported in urban areas worldwide (Esplugues et al. 2010; Giakoumi et al. 2009; Parra et al. 2009). With respect to benzene, Ras et al. (2010) recently observed levels from non-detected to 16.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in urban and industrial areas of Tarragona, exceeding the current concentrations around Ecoparc-2. Those investigators noted also that toluene was the most abundant compound. Besides, benzene is the single VOC whose levels are currently legislatively restricted in urban air. A threshold value of 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ is set by the EU through the Air Quality Framework Directive (2000/69/EC). When analyzing the 24 air samples collected, it can be seen that none of them exceeded that guideline, being the maximum concentration 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Formaldehyde, an economically important chemical, is another compound of concern, as it can have adverse health effects for exposed populations (Tang et al. 2009). The levels of formaldehyde ranged from 2.0 to 7.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which are slightly higher than those found in background sites in Italy (Bono et al. 2010). Ambient air concentrations between 1.3 and 17.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ have been detected in various European countries (Kotzias et al. 2005). In addition to the comparison with reference values, the pattern of the environmental concentrations of bioaerosols according to

the direction and distance to the Ecoparc-2 was also closely studied (Table 2). No significant differences were found when comparing different wind directions and distances to the plant. When assessing the concentrations of each campaign, fungi at 37°C resulted to be the only single agent presenting significantly higher levels in summertime in the three evaluated distances ($p < 0.05$). None of the remaining microbiological pollutants showed significant differences between campaigns for any of the directions/distances.

We recently performed an industrial hygiene study to analyze the same chemicals in different areas inside the Ecoparc-2 (Nadal et al. 2009). Median concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene, *m,p*-xylene, *o*-xylene, and styrene in the composting tunnels were 13.5, 467, 106, 430, and 61.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively, being very high compared to those currently found in the outdoors of the Ecoparc-2 (0.47, 5.50, 0.86, 2.25, and 0.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively). Interestingly, styrene concentrations were also remarkably different between indoor and outdoor sites (9.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vs. <LOQ). The indoor/outdoor (I/O) ratio of total mean VOCs was >400. Considering that an I/O ratio higher than 1 implies the presence of indoor sources (Massolo et al. 2010; Yoon et al. 2011), the existence of important levels of occupational exposure inside the facility is evident. Moreover, the VOC profile was sensitively different, as tetrachloroethylene was the predominant chemical inside, being toluene the most

Table 2 Median concentrations of microbiological pollutants (in colony-forming units per cubic meter) and VOCs and BTEX (in micrograms per cubic meter) depending on the directions and distances to the Ecoparc-2 for two campaigns (winter and summer)

	Campaign (2010)	Directions				Distances		
		N	SE	SW	W	300 m	600 m	900 m
Total bacteria	February	62	28	592	88	124	68	84
	July	1,400	114	56	68	1,377	339	136
Gram-negative bacteria	February	1	ND	1	2	ND	1	1
	July	7	3	ND	5	5	2	3
Fungi (25°C)	February	4,686	1,196	626	466	566	1,869	803
	July	1,076	1,112	740	758	1,509	893	622
<i>A. fumigatus</i> (25°C)	February	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	July	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fungi (37°C)	February	80	52	36	16	71	47	20
	July	444	188	288	216	548 ^a	252 ^a	176 ^a
<i>A. fumigatus</i> (37°C)	February	ND	ND	ND	5	3	ND	ND
	July	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Σ BTEX	February	7.96	14.0	7.50	13.2	12.3	7.39	11.0
	July	7.44	11.0	7.45	10.6	8.76	9.51	8.61
Σ VOCs	February	11.2	18.2	12.3	17.6	24.3	11.0	14.7
	July	11.9	20.5	13.9	17.9	15.6	17.6	14.2

^a Significant differences between February and July campaigns ($p < 0.05$)

BTEX benzene, ethylbenzene, toluene, and *o*-, *m*-, and *p*-xylenes, VOCs volatile organic compounds, ND not detected (<LOQ)

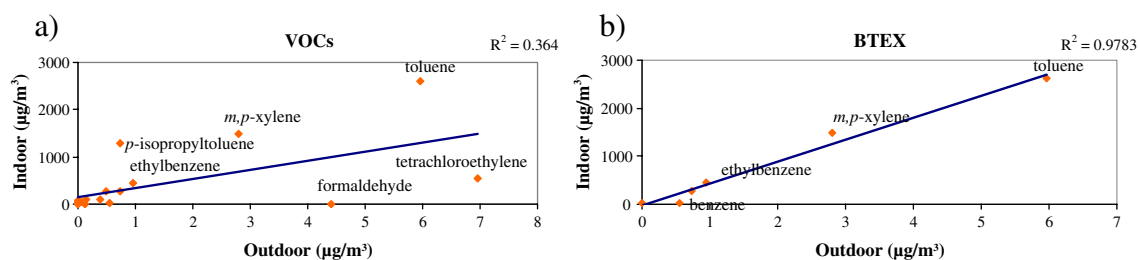


Fig. 3 Correlation between indoor and outdoor concentrations of VOCs (a) and BTEX (b) analyzed in/around the Ecoparc-2 of Montcada i Reixac (Catalonia, Spain)

abundant outside. The correlation between indoor and outdoor concentration values for both VOCs and BTEX is depicted in Fig. 3. A positive correlation was not found for the global amount of VOCs (Fig. 3a). In contrast, BTEX showed some relationships between indoor–outdoor concentrations (Fig. 3b). However, it must be noted that BTEX are generalist VOCs, which can be released by a varied range of emission sources. The benzene/toluene ratios, which are sometimes used as a tracer for emission sources (Jung et al. 2011), were 0.005 and 0.1 in indoor and outdoor sampling sites, respectively. This would corroborate the perception that retaining measures in the facility, such as biofilters, work properly as VOCs found outdoors are not likely to come from the MBT plant.

3.2 Human health risks

From the obtained concentrations of VOCs, the non-carcinogenic and carcinogenic risks associated with the exposure to those pollutants were evaluated for various scenarios: (a) all samples, (b) winter campaign, and (c) summer campaign. The risks were individually calculated for each chemical contaminant, being the total risk determined as the sum of the individual risks (Table 3). The hazard quotients ranged from $2.4 \cdot 10^{-6}$ to 0.64. None of them exceeded the threshold value, set at the unity. Moreover, the hazard index ($HI = \sum HQs$) did not exceed that value for any scenario. Formaldehyde showed the highest contribution to the total non-carcinogenic risks (70–

Table 3 Non-carcinogenic and carcinogenic risks of exposure to VOCs at different sampling areas near the Ecoparc 2 (Montcada i Reixac, Catalonia, Spain)

	Non-carcinogenic risk			Carcinogenic risk		
	A	B	C	A	B	C
Benzene	2.1E-02	3.0E-02	1.3E-02	1.8E-06	2.5E-06	1.1E-06
Toluene	1.4E-03	1.5E-03	1.2E-03	–	–	–
Ethylbenzene	1.1E-03	1.3E-03	9.3E-04	9.8E-07	1.1E-06	8.3E-07
<i>m,p</i> -Xylene	4.6E-03	5.7E-03	3.5E-03	–	–	–
<i>o</i> -Xylene	1.2E-03	1.5E-03	9.4E-04	–	–	–
Styrene	2.4E-06	4.8E-06	nc	–	–	–
Naphthalene	3.8E-03	6.1E-03	1.6E-03	1.4E-07	2.2E-07	5.8E-08
Methylene Chloride	nc	nc	nc	nc	nc	nc
1,2-Dichloroethane	6.3E-05	3.1E-05	9.2E-05	1.4E-06	6.8E-07	2.1E-06
Chloroform	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Trichloroethylene	–	–	–	3.1E-07	4.8E-07	1.5E-07
Tetrachloroethylene	nc	nc	nc	nc	nc	nc
1,3-Butadiene	nc	nc	nc	nc	nc	nc
1,3,5-Trimethylbenzene	2.8E-02	3.1E-02	2.5E-02	–	–	–
1,2,4-Trimethylbenzene	7.9E-02	9.3E-02	6.5E-02	–	–	–
<i>p</i> -Isopropyltoluene	–	–	–	–	–	–
<i>n</i> -Propylbenzene	–	–	–	–	–	–
Isopropylbenzene	–	–	–	–	–	–
Formaldehyde	5.2E-01	3.9E-01	6.4E-01	2.4E-05	1.8E-05	2.9E-05
Total risk ^a	0.66	0.56	0.76	2.8E-05	2.3E-05	3.3E-05

^a Total risk (sum of individual compounds)
 A total sampling points of the two campaigns, B winter values, C summer values, nc not calculated as the concentration was <LOQ

85%), while trimethylbenzenes and benzene were also relatively important. The highest levels of VOCs were reported in winter. However, the highest risk corresponded to summer. This was due to the notable importance of formaldehyde, whose air concentrations in July were slightly higher than in February (3.33 vs. 5.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively). The total cancer risk was estimated in 2.8, 2.3, and $3.3 \cdot 10^{-5}$ for the three evaluated scenarios (A, B and C, respectively), assuming that the carcinogenic risk of different pollutants is cumulative. Although it is well known that there may be synergistic/antagonistic effects among chemicals, cumulative risk can be used as a preliminary approach to assess the joint risks by summing individual risks (Linares et al. 2010). Similarly, formaldehyde made the highest contribution to the total cancer risk, with percentages ranging from 78% to 87%. However, the sum of risk values was only very slightly higher than 10^{-5} , which has been defined as the maximum recommended excess of cancer risk (1/100,000 for lifetime-exposed individuals) by the Spanish legislation (MMA 2007). However, they are fully within the ranges (10^{-6} to 10^{-4}) considered as acceptable by the US EPA (Linares et al. 2010). A detailed evaluation of the health risks was performed in N1, where a pig farm is located very close to the plant, and SW3, where there is a recently built school. Non-cancer and cancer risks were the same in both sites (0.56 and $2.4 \cdot 10^{-5}$, respectively). If we consider that children only attend the educational center for a limited period of time ($\text{ET}=6 \text{ h day}^{-1}$, $\text{EF}=180 \text{ days year}^{-1}$, and $\text{ED}=10 \text{ years}$), health risks derived from the exposure to VOCs would fall down to 0.02 and $1.0 \cdot 10^{-6}$ for non-carcinogenic and carcinogenic risks, respectively).

According to the results of the present study, the MSW organic fraction treatment plant of Ecoparc-2 has a low environmental impact on its surroundings concerning the airborne concentrations of VOCs and bioaerosols (bacteria and fungi). No significant differences were appreciated according to the season of collection. Anyhow, current values would not be of concern, as they seem to be typical of residential areas, according to the scientific literature. Furthermore, a notable decrease with respect to indoor concentrations was observed. The current outdoor exposure to VOCs through air inhalation for adults living in the vicinity was found to be low. However, the relatively higher concentration of formaldehyde (a known carcinogenic substance) in air samples collected near the plant entails the recommendation to continue with the monitoring program, as this chemical presented the highest contribution on both cancer and non-carcinogenic risks. Anyhow, this study must be considered as a preliminary investigation to establish the state-of-pollution in the area surrounding the Ecoparc-2. Unlike bioaerosols, the number of airborne samples for VOC analysis was rather limited, being restricted to 12 in each one of the sampling campaigns. The study was

focused on determining the levels of pollution around the facility, and it should be treated as a first indication that this waste treatment plant does not have, within a public health framework, an important influence in its vicinity. Notwithstanding, this limited number of air samples does not allow to ascertain whether the facility could have a medium- or long-term impact on the environment and the local population, as high uncertainties exist in relation to the wide range of concentrations observed for most chemical and biological agents. Consequently, more research is needed to guarantee that the organic waste fraction treatment plant evaluated here will not pose a risk for the health of the residents living nearby.

Acknowledgments The present study was financially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation, through the project CTM2009-09338. Gloria Sanchez and Jessica Jimenez are acknowledged for providing valuation information for air sampling.

References

- Aydogdu H, Asan A, Tatman Otkun M (2010) Indoor and outdoor airborne bacteria in child day-care centers in Edirne City (Turkey), seasonal distribution and influence of meteorological factors. *Environ Monit Assess* 164:53–66
- Bono R, Degan R, Pazzi M, Romanazzi V, Rovere R (2010) Benzene and formaldehyde in air of two winter Olympic venues of "Torino 2006". *Environ Int* 36:269–275
- Chen YP, Cui Y, Dong JG (2010) Variation of airborne bacteria and fungi at Emperor Qin's Terra-Cotta Museum, Xi'an, China, during the "Oct. 1" Gold Week Period of 2006. *Environ Sci Pollut Res* 17:478–485
- de Araújo ASF, de Melo WJ, Singh RP (2010) Municipal solid waste compost amendment in agricultural soil: changes in soil microbial biomass. *Rev Environ Sci Biotechnol* 9:41–49
- Déportes I, Benoit-Guyod J-L, Zmirou D (1995) Hazard to man and the environment posed by the use of urban waste compost: a review. *Sci Total Environ* 172:197–222
- Domingo JL, Nadal M (2009) Domestic waste composting facilities: a review of human health risks. *Environ Int* 35:382–389
- Donovan SM, Bateson T, Gronow JR, Voulvoulis N (2010) Modelling the behaviour of mechanical biological treatment outputs in landfills using the GasSim model. *Sci Total Environ* 408:1979–1984
- Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A (2010) Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. *J Hazard Mater* 176:870–877
- Eitzer BD (1995) Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ Sci Technol* 29:896–902
- Esplugues A, Ballester F, Estarlich M, Llop S, Fuentes-Leonarte V, Mantilla E, Iñiguez C (2010) Indoor and outdoor air concentrations of BTEX and determinants in a cohort of one-year old children in Valencia, Spain. *Sci Total Environ* 409:63–69
- Gallego E, Roca FX, Guardino X, Rosell MG (2008) Indoor and outdoor BTX levels in Barcelona City metropolitan area and Catalan rural areas. *J Environ Sci* 20:1063–1069
- Giakoumi A, Maggos TH, Michopoulos J, Helmis C, Vasilakos CH (2009) $\text{PM}_{2.5}$ and volatile organic compounds (VOCs) in ambient air: a focus on the effect of meteorology. *Environ Monit Assess* 152:83–95

- Giusti L (2009) A review of waste management practices and their impact on human health. *Waste Manage* 29:2227–2239
- Grisoli P, Rodolfi M, Villani S, Grignani E, Cottica D, Berri A, Maria Picco A, Dacarro C (2009) Assessment of airborne microorganism contamination in an industrial area characterized by an open composting facility and a wastewater treatment plant. *Environ Res* 109:135–142
- Guinea J, Peláez T, Alcalá L, Bouza E (2006) Outdoor environmental levels of *Aspergillus* spp. conidia over a wide geographical area. *Med Mycol* 44:349–356
- Hargreaves JC, Adl MS, Warman PR (2008) A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agric Ecosyst Environ* 123:1–14
- Jung KH, Artigas F, Shin JY (2011) Personal, indoor, and outdoor exposure to VOCs in the immediate vicinity of a local airport. *Environ Monit Assess* 173:555–567
- Kotzias D, Koistinen K, Kephelopoulou S, Schlitt C, Carrer P, Maroni M, Jantunen M, Cochet C, Kirchner S, Lindvall T, McLaughlin J, Mølhave L, de Oliveira Fernandes E, Seifert B (2005) The INDEX project. Critical appraisal of the setting and implementation of indoor exposure limits in the EU. European Commission, Institute for Health and Consumer Protection, Physical and Chemical Exposure Unit, Ispra, pp 1–50, 275–281
- Król S, Zabiegala B, Namieśnik J (2010) Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gas analyzers. *Trac Tren Anal Chem* 29:1092–1100
- Linares V, Perelló G, Nadal M, Gómez-Catalán J, Llobet JM, Domingo JL (2010) Environmental versus dietary exposure to POPs and metals: a probabilistic assessment of human health risks. *J Environ Monit* 12:681–688
- López E, Schuhmacher M, Domingo JL (2008) Human health risks of petroleum-contaminated groundwater. *Environ Sci Pollut Res* 15:278–288
- Massolo L, Rehwagen M, Porta A, Ronco A, Herbarth O, Mueller A (2010) Indoor-outdoor distribution and risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of industrial and urban areas. *Environ Toxicol* 25:339–349
- MMA (2007) Guía Técnica de aplicación del RD 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, Ministerio de Medio Ambiente (in Spanish)
- Müller T, Thissen R, Braun S, Dott W, Fischer G (2004a) (M)VOC and composting facilities part 2: (M)VOC dispersal in the environment. *Environ Sci Pollut Res* 11:152–157
- Müller T, Thissen R, Braun S, Dott W, Fischer G (2004b) (M)VOC and composting facilities: Part 1: (M)VOC emissions from municipal biowaste and plant refuse. *Environ Sci Pollut Res* 11:91–97
- Nadal M, Inza I, Schuhmacher M, Figueras MJ, Domingo JL (2009) Health risks of the occupational exposure to microbiological and chemical pollutants in a municipal waste organic fraction treatment plant. *Int J Hyg Environ Health* 212:661–669
- Pankhurst LJ, Akeel U, Hewson C, Maduka I, Pham P, Saragossi J, Taylor J, Lai KM (2011) Understanding and mitigating the challenge of bioaerosol emissions from urban community composting. *Atmos Environ* 45:85–93
- Parra MA, Elustondo D, Bermejo R, Santamaría JM (2009) Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain. *Sci Total Environ* 407:999–1009
- Pekey B, Yilmaz H (2011) The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchem J* 97:213–219
- Persoons R, Parat S, Stoklov M, Perdrix A, Maitre A (2010) Critical working tasks and determinants of exposure to bioaerosols and MVOC at composting facilities. *Int J Hyg Environ Health* 213:338–347
- Ras MR, Marcé RM, Borrull F (2010) Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Environ Monit Assess* 161:389–402
- Ras-Mallorquí MR, Marcé-Recasens RM, Borrull-Ballarin F (2007) Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 72:941–950
- Sánchez-Monedero MA, Stentiford EI, Urpilainen ST (2005) Bioaerosol generation at large-scale green waste composting plants. *J Air Waste Manage Assoc* 55:612–618
- Sykes P, Jones K, Wildsmith JD (2007) Managing the potential public health risks from bioaerosol liberation at commercial composting sites in the UK: an analysis of the evidence base. *Resour Conserv Recy* 52:410–424
- Tang X, Bai Y, Duong A, Smith MT, Li L, Zhang L (2009) Formaldehyde in China: production, consumption, exposure levels, and health effects. *Environ Int* 35:1210–1224
- US EPA (2009) Risk assessment guidance for superfund volume I: human health evaluation manual (part F, supplemental guidance for inhalation risk assessment). United States Environmental Protection Agency. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, EPA-540-R-070-002
- Vilavert L, Nadal M, Inza I, Figueras MJ, Domingo JL (2009) Baseline levels of bioaerosols and volatile organic compounds around a municipal waste incinerator prior to the construction of a mechanical-biological treatment plant. *Waste Manage* 29:2454–2461
- Yoon C, Lee K, Park D (2011) Indoor air quality differences between urban and rural preschools in Korea. *Environ Sci Pollut Res* 18:333–345

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

Discussió Article 6

Les concentracions de bacteris totals i bacteris gram negatius van ser majors a l'estiu que a l'hivern (843 vs 160 ufc/m³ i 5 vs. 2 ufc/m³), tot i que aquestes diferències no van ser estadísticament significatives. Els fongs a 37°C també van presentar fins a 10 vegades valors superiors a l'estiu que a l'hivern amb un diferència significativa estadísticament. En canvi, els fongs cultivats a 25°C i *A. fumigatus* cultivats a 37°C van presentar nivells més elevats a l'hivern.

Les concentracions de COVs a l'hivern van ser notablement superiors que les detectades a l'estiu (32.4 i 15.7 µg/m³), tot i que les diferències no van ser estadísticament significatives. Els BTEX van ser els compostos més abundants. Analitzant els agents químics de manera individual, el toluè va ser el compost que va mostrar una major concentració a l'hivern, mentre que el formaldehid va presentar nivells més elevats a l'estiu.

No es van trobar diferències significatives dels nivells de contaminants químics o biològics en cap de les direccions estudiades. Quant a l'estudi en funció de la distància a l'Ecoparc-2, es va observar un lleuger increment dels contaminants químics i biològics als llocs més propers a la instal·lació, especialment a l'hivern, indicant una certa influència de l'Ecoparc-2. Malgrat tot, la concentració més elevada de COVs a l'estiu es va situar a una distància mitjana (600 m) de la planta.

El formaldehid va ser el compost que va presentar una major contribució al valor total de riscos no cancerígens, mentre que els trimetilbenzens i el benzè també van ser relativament importants. Tot i que els nivells més elevats de COVs es van registrar a l'hivern, a l'estiu es va estimar un major risc cancerigen i no cancerigen, a causa de la contribució del formaldehid.

Les concentracions actuals a l'ambient tant d'agents químics com bioaerosols van ser clarament menors dels límits recomanats pels organismes reguladors.

Els resultats del present estudi indiquen que la planta de tractament mecànic-biològic té un impacte ambiental baix sobre l'entorn proper en quant a les concentracions a l'aire de compostos orgànics volàtils i bioaerosols (bacteris i fongs).

Capítol VII. Conclusions i bibliografia

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011

CONCLUSIONS

1. La complementarietat de diferents matrius (sòls, herbes i aire) en estudis de monitorització ambiental ha demostrat ser una eina útil per poder fer una bona interpretació dels resultats obtinguts, respecte els nivells ambientals de PCDD/Fs i metalls pesants. Així mateix, el disseny de programes de vigilància plurianuals ajuda a confirmar les variacions temporals i espacials als voltants de plantes de tractament de residus. La combinació d'aquests tres monitors permet fer una lectura amb més profunditat del veritable estat del medi en zones potencialment impactades per aquests contaminants.
2. Els actuals nivells de PCDD/Fs i metalls en mostres d'herbes, sòls i aire, recollides al voltant de la IRSU de Tarragona indiquen que la planta no té un impacte significatiu sobre l'entorn. Les concentracions es troben a la part baixa del rang al comparar-les amb les corresponents a altres estudis realitzats a les rodalies d'altres incineradores de RSU i en zones urbanes.
3. La realització d'estudis pre-operacionals suposa una garantia per conèixer el veritable impacte d'una font potencial de contaminació industrial. En aquest cas, la mesura dels nivells de COVs i bioaerosols al voltant de la IRSU de Tarragona ha permès disposar d'unes dades de referència de notable importància que permetran determinar la veritable incidència mediambiental de la planta, un cop s'implantin noves adaptacions tècniques segons els requeriments de la Directiva Marc de Residus.
4. No s'han observat tendències temporals o estacionals als voltants de la IRSU de Tarragona en els nivells de COVs i contaminants microbiològics analitzats, amb l'excepció dels bacteris gram negatius, per als quals s'han trobat nivells superiors en les recollides hivernals.
5. L'estudi particular d'avaluació de riscos ha indicat que les actuals concentracions de COVs a les rodalies de la planta incineradora de Tarragona no suposen un risc cancerigen i no cancerigen addicional per a la població resident. En tot cas, els riscos són assumibles segons els estàndards internacionals.

6. L'estudi de COVs i bioaerosols als voltants de la IRSU de Tarragona no mostra cap tendència estacional, temporal ni espacial. Per altra banda, el comportament dels COVs i dels bioaerosols ha estat ben diferenciat, i cap variable ha estat identificada com a indicadora global de la contaminació.

7. Els nivells de PCDD/Fs i metalls pesants en herbes van augmentar l'any 2008 a les proximitats de l'Ecoparc de residus industrials del Camp de Tarragona respecte els estudis previs. Es va corroborar que els factors meteorològics són determinants, ja que el període de recollida es va caracteritzar per una escassa pluviometria, la qual cosa va comportar una major càrrega ambiental dels contaminants en herbes.

8. Les concentracions de PCDD/Fs en mostres de sòls recollides als voltants de l'Ecoparc de residus industrials del Camp de Tarragona l'any 2009 van ser inferiors als de l'estudi previ (2008). Comparant amb l'estudi de referència (1998) també van ser inferiors, tot i que les diferències en cap cas varen resultar estadísticament significatives.

9. Les concentracions de metalls pesants en sòls de les rodalies de l'Ecoparc de residus industrials del Camp de Tarragona varen fluctuar notòriament en el període 1998-2009, amb augments i disminucions significatius, segons cada metall. Durant el període 2008-2009, s'observà una disminució en la concentració de la majoria de metalls, tot i que no estadísticament significativa.

10. S'han avaluat els riscos per exposició a metalls pesants a les rodalies de l'Ecoparc de residus industrials del Camp de Tarragona per adults i nens. La relació entre les concentracions de metalls en sòls i els "Preliminary Remediation Goals" ha estat menor a 100% en tots els casos. Així mateix, per tots els metalls el quocient de risc (HQ) ha estat inferior a 1, i per tant els actuals nivells no suposen risc no cancerigen. A diferència d'estudis anteriors, cap dels metalls carcinogènics va superar els valors llimdar, indicant que els nivells són segurs per la població.

11. S'han avaluat els riscos per exposició a PCDD/Fs a les rodalies de l'Ecoparc de residus industrials del Camp de Tarragona per adults. En comparació amb la ingesta

dietètica de PCDD/Fs, l'exposició ambiental ha representat menys del 0.3% de l'exposició total (ambiental més dieta). Pel que fa als riscos no cancerígens, en cap dels casos el HQ va superar la unitat. Pels riscos cancerígens, tampoc s'han superat els valors màxims assumibles.

12. L'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac va presentar certes tendències estacionals en els nivells d'alguns contaminants microbiològics en aire, essent majors les concentracions a l'estiu, tot i que les variacions no van ser estadísticament significatives, excepte pels fongs cultivats a 37°C. Per contra, els nivells de COVs van ser superiors a l'hivern que a l'estiu.

13. Es va observar un lleuger increment dels contaminants químics i biològics als llocs més propers a l'Ecoparc-2, especialment a l'hivern, indicant una certa influència de la planta en els punts més immediatament propers. Malgrat això, la concentració més elevada de COVs a l'estiu es va situar a una distància mitjana (600 m) de la planta.

14. L'Ecoparc-2 de Montcada i Reixac té un impacte ambiental baix sobre l'entorn proper en quant a les concentracions a l'aire de COVs i bioaerosols (bacteris i fongs). Els nivells són similars als determinats als voltants d'altres plantes de compostatge, o de la IRSU de Tarragona.

CONCLUSIÓ GLOBAL

Els resultats obtinguts indiquen que les plantes de tractament de residus estudiades (IRSU de Tarragona, ERI de Constantí i Ecoparc-2 de Montcada i Reixac) no són una font rellevant d'emissions de dioxines i furans, metalls pesants, COVs i bioaerosols. L'actual exposició humana als contaminants químics i microbiològics avaluats no suposa un notable risc addicional per a la gent que viu a les rodalies de les mateixes. Des d'un punt de vista de salut pública, la valorització energètica de residus i el tractament mecànic-biològic no suposen un risc per a la salut de la població resident a les rodalies, derivat de l'exposició a diversos contaminants químics i microbiològics. En conseqüència, en la línia de la Directiva Marc de Residus, aquests sistemes poden ser alternatives a tenir molt en compte pel tractament dels residus, ja que l'impacte ambiental derivat de les emissions de PCDD/Fs, metalls, COVs i bioaerosols és força baix.

BIBLIOGRAFIA

ACSA (2010) *Metalls pesants*. Agència Catalana de Seguretat Alimentària. (ACSA).
Departament de Salut, Generalitat de Catalunya.

Afridi HI, Kazi TG, Kazi NG, Jamali MK, Arain MB, Sirajuddin, Baig JA, Kandhro GA, Wadhwa SK, Shah AQ (2009) *Evaluation of cadmium, lead, nickel and zinc status in biological samples of smokers and nonsmokers hypertensive patients*. Journal of Human Hypertension 24: 34-43.

AGORA (2009) *Tipus I Classificació dels agents biològics perjudicials*. Agora. Escola del Treball. Disponible a: http://agora.escoladeltreball.org/Departaments/Quimica/Prf/ANNEXOS/NA11/helena-cap/Agents_Biologics2.pdf/view. [Data d'accès 16-05-11].

Alvarez-Perez S, Blanco JL, Alba P, Garcia ME (2010) *Mating type and invasiveness are significantly associated in Aspergillus fumigatus*. Medical Mycology 48: 273-277.

Amaral Mendes JJ (2002) *The endocrine disrupters: A major medical challenge*. Food and Chemical Toxicology 40: 781-788.

Angelini S, Kumar R, Bermejo JL, Maffei F, Barbieri A, Graziosi F, Carbone F, Cantelli-Forti G, Violante FS, Hemminki K, Hrelia P (2011) *Exposure to low environmental levels of benzene: Evaluation of micronucleus frequencies and S-phenylmercapturic acid excretion in relation to polymorphisms in genes encoding metabolic enzymes*. Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 719: 7-13.

ARC (2009) *Consulta de dades de producció, gestió i nombre de contenidors per àmbits territorials*. Agència de Residus de Catalunya. Disponible a: http://www.arc-cat.net/ca/estaddin/municipals/estad_mun0.asp. [Data d'accès 22-06-11].

Arh G, Klasinc L, Veber M, Pompe M (2011) *Calibration of mass selective detector in non-target analysis of volatile organic compounds in the air*. *Journal of Chromatography A* 1218: 1538-1543.

ATSDR (1994) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR). 1994. Toxicological Profile for Toluene. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (1997a) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR). 1997. Toxicological Profile for Chloroform. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (1997b) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR). 1997. Toxicological Profile for Trichloroethylene. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (1997c) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR). 1997. Toxicological Profile for Tetrachloroethylene. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services. Summary of Public Health.*

ATSDR (1999) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR). 1999. Toxicological Profile for Formaldehyde. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (2000) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR). 2000. Toxicological Profile for Toluene. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (2001) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR). 2001. Toxicological Profile for 1,2-Dichloroethane. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (2007a) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR) 2007. Toxicological Profile for Lead. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (2007b) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR) 2007. Toxicological Profile for Benzene. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (2007c) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR). 2007. Toxicological Profile for xylene. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (2007d) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR) 2007. Toxicological Profile for Styrene. Atlanta GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (2009a) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR) 2008. Toxicological Profile for Chromium. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

ATSDR (2009b) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR) 2009. Toxicological Profile for 1,3-Butadiene. Atlanta GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Services.*

ATSDR (2010) *Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (ATSDR) 2010. Toxicological Profile for Ethylbenzene. Atlanta, GA: The United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.*

Badham HJ, Winn LM (2010) *In utero and in vitro effects of benzene and its metabolites on erythroid differentiation and the role of reactive oxygen species. Toxicology and Applied Pharmacology 244: 273-279.*

Baldwin DR, Marshall WJ (1999) *Heavy metal poisoning and its laboratory investigation. Annals of Clinical Biochemistry 36: 267-300.*

Batis JC, Hannigan JH, Bowen SE (2010) *Differential effects of inhaled toluene on locomotor activity in adolescent and adult rats*. *Pharmacology Biochemistry and Behavior* 96: 438-448.

Bocio A, Domingo JL (2005) *Daily intake of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans (PCDD/PCDFs) in foodstuffs consumed in Tarragona, Spain: a review of recent studies (2001-2003) on human PCDD/PCDF exposure through the diet*. *Environmental Research* 97: 1-9.

Bruns T (2006) *Evolutionary biology: a kingdom revised*. *Nature* 443: 758–761.

Candeias C, da Silva EF, Salgueiro AR, Pereira HG, Reis AP, Patinha C, Matos JX, Ávila PH (2011) *The use of multivariate statistical analysis of geochemical data for assessing the spatial distribution of soil contamination by potentially toxic elements in the Aljustrel mining area (Iberian Pyrite Belt, Portugal)*. *Environmental Earth Sciences* 62: 1461-1479.

Ceccatelli S, Daré E, Moors M (2011) *Methylmercury-induced neurotoxicity and apoptosis*. *Chemico-Biological Interactions* 188: 301-308.

Chang MB, Wu HT, Huang CK (2000) *Evaluation on speciation and removal efficiencies of mercury from municipal solid waste incinerators in Taiwan*. *Science of the Total Environment* 246: 165-173.

Chen YP, Cui Y, Dong JG (2010) *Variation of airborne bacteria and fungi at Emperor Qin's Terra-Cotta Museum, Xi'an, China, during the "Oct. 1" Gold Week Period of 2006*. *Environmental Science and Pollution Research* 17: 478-485.

Clark JE; Luthy RV. (1955). *Separation of Xylenes*. *Ind. Eng. Chem* 47: 250–253.

Dalcin MG, Pirete MM, Lemos DA, Ribeiro EJ, Cardoso VL, de Resende MM (2011) *Evaluation of hexavalent chromium removal in a continuous biological filter with the use of central composite design (CCD)*. *Journal of Environmental Management* 92: 1165-1173.

de Araújo Morais J, Ducom G, Achour F, Rouez M, Bayard R (2008) *Mass balance to assess the efficiency of a mechanical-biological treatment*. Waste Management 28: 1791-1800.

Delgado-Saborit JM, Aquilina NJ, Meddings C, Baker S, Harrison RM (2011) *Relationship of personal exposure to volatile organic compounds to home, work and fixed site outdoor concentrations*. Science of the Total Environment 409: 478-488.

DOCE (1999) *Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente*.

DOCE (2000a) *DIRECTIVA 2000/76/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO relativa a la incineración de residuos*.

DOCE (2000b) *DIRECTIVA 2000/69/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente*.

DOCE (2006) *REGLAMENTO (CE) No 1881/2006 DE LA COMISIÓN de 19 de diciembre de 2006 por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios*.

DOCE (2008) *DIRECTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas*.

DOGC (2002) *DECRET LEGISLATIU 2/2002, de 24 de desembre, pel qual s'aprova el Text refós de la Llei 4/1985, de 29 de març, de l'Estatut de l'Empresa Pública Catalana*.

DOGC (2009) *DECRET LEGISLATIU 1/2009, de 21 de juliol, pel qual s'aprova el Text refós de la Llei reguladora dels residus*.

Domingo JL, Bocio A, Falcó G, Llobet JM (2007a) *Benefits and risks of fish consumption. Part I. A quantitative analysis of the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants*. Toxicology 230: 219-226.

Domingo JL, Bocio A, Martí-Cid R, Llobet JM (2007b) *Benefits and risks of fish consumption. Part II. RIBEPEIX, a computer program to optimize the balance between the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants*. Toxicology 230: 227-233.

Domingo JL, Nadal M (2009) *Domestic waste composting facilities: A review of human health risks*. Environment International 35: 382-389.

Douwes J, Thorne P, Pearce N, Heederik D (2003) *Bioaerosol health effects and exposure assessment: Progress and prospects*. Annals of Occupational Hygiene 47: 187-200.

Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A (2010) *Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment*. Journal of Hazardous Materials 176: 870-877.

Ekino S, Susa M, Ninomiya T, Imamura K, Kitamura T (2007) *Minamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methyl mercury poisoning*. Journal of the Neurological Sciences 262: 131-144.

El-Fadel M, Findikakis AN, Leckie JO (1997) *Environmental impacts of solid waste landfilling*. Journal of Environmental Management 50: 1-25.

Falcó G, Llobet JM, Bocio A, Domingo JL (2006) *Daily intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by consumption of edible marine species*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 54: 6106-6112.

Fattorini D, Alonso-Hernandez C, Diaz-Asencio M, Munoz-Caravaca A, Pannacciulli F, Tangherlini M, Regoli F (2004) *Chemical speciation of arsenic in different marine organisms: Importance in monitoring studies*. Marine Environmental Research 58: 845-850.

Ferré-Huguet N, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2006) *Environmental impact and human health risks of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the vicinity of a new hazardous waste incinerator: A case study*. Environmental Science and Technology 40: 61-66.

Ferré-Huguet N, Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, Borrajo MA, Domingo JL (2007) *Monitoring metals near a hazardous waste incinerator. Temporal trend in soils and herbage*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 79: 130-134.

Ferré-Huguet N, Martí-Cid R, Schuhmacher M, Domingo JL (2008) *Risk assessment of metals from consuming vegetables, fruits and rice grown on soils irrigated with waters of the Ebro River in Catalonia, Spain*. Biological Trace Element Research 123: 66-79.

Fiedler H (1998) *Thermal formation of PCDD/PCDF: A survey*. Environmental Engineering Science 15: 49-58.

Figà-Talamanca I (2006) *Occupational risk factors and reproductive health of women*. Occupational Medicine 56: 521-531.

Fischer G, Albrecht A, Jäckel U, Kämpfer P (2008) *Analysis of airborne microorganisms, MVOC and odour in the surrounding of composting facilities and implications for future investigations*. International Journal of Hygiene and Environmental Health 211: 132-142.

Friess S (1987) *Risk Assessment historical perspectives. In Pharmacokinetics in Risk Assessment: Drinking Water and Health, Vol. 8. National Academy of Science, Washington, DC, pp. 3-7*.

Gadd G (2007) *Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation*. Mycol Res 111: 3-49.

Giusti L (2009) *A review of waste management practices and their impact on human health*. Waste Management 29: 2227-2239.

Góra A, Mackiewicz B, Krawczyk P, Golec M, Skórska C, Sitkowska J, Cholewa G, Larsson L, Jarosz M, Wójcik-Fatla A, Dutkiewicz J (2009) *Occupational exposure to organic dust, microorganisms, endotoxin and peptidoglycan among plants processing workers in Poland*. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 16: 143-150.

Gramatica P, Papa E (2007) *Screening and ranking of POPs for global half-life: QSAR approaches for prioritization based on molecular structure*. *Environmental Science and Technology* 41: 2833-2839.

Grisoli P, Rodolfi M, Villani S, Grignani E, Cottica D, Berri A, Maria Picco A, Dacarro C (2009) *Assessment of airborne microorganism contamination in an industrial area characterized by an open composting facility and a wastewater treatment plant*. *Environmental Research* 109: 135-142.

Johnson M, Lucey J (2006) *Major technological advances and trends in cheese*. *J Dairy Sci* 89: 1174-1178.

Hagedorn S, Kaphammer B (1994) *Microbial biocatalysis in the generation of flavor and fragrance chemicals*. *Annu Rev Microbiol* 48: 773-800.

Harner T, Shoeib M, Diamond M, Stern G, Rosenberg B (2004) *Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides*. *Environmental Science and Technology* 38: 4474-4483.

Hotchkiss JA, Andrus AK, Johnson KA, Krieger SM, Woolhiser MR, Maurissen JP (2010) *Acute toxicologic and neurotoxic effects of inhaled 1,2-dichloroethane in adult Fischer 344 rats*. *Food and Chemical Toxicology* 48: 470-481.

Hryhorczuk D, Curtis L, Scheff P, Chung J, Rizzo M, Lewis C, Keys N, Moomey M (2001) *Bioaerosol emissions from a suburban yard waste composting facility*. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 8: 177-185.

Huang CF, Liu SH, Hsu CJ, Lin-Shiau SY (2011) *Neurotoxicological effects of low-dose methylmercury and mercuric chloride in developing offspring mice*. Toxicology Letters 201: 196-204.

Huff J, Chan P, Melnick R (2010) *Clarifying carcinogenicity of ethylbenzene*. Regulatory Toxicology and Pharmacology 58: 167-169.

Hutzinger O, Fiedler H (1989) *Sources and emissions of PCDD/PCDF*. Chemosphere 18: 23-32.

INSHT (2007) *Cloroformo. Documentación toxicológica*. Instituto Nacional de la Seguridad e Higiene en el Trabajo.

INSHT (2011) *Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España*. Instituto Nacional de la Seguridad e Higiene en el Trabajo.

Jollow DJ, Bruckner JV, McMillan DC, Fisher JW, Hoel DG, Mohr LC (2009) *Trichloroethylene risk assessment: A review and commentary*. Critical Reviews in Toxicology 39: 782-797.

Jomova K, Jenisova Z, Feszterova M, Baros S, Liska J, Hudecova D, Rhodes CJ, Valko M (2011) *Arsenic: Toxicity, oxidative stress and human disease*. Journal of Applied Toxicology 31: 95-107.

Joseph B, Ramteke P, Thomas G (2008) *Cold active microbial lipases: some hot issues and recent developments*. Biotechnol Adv 26: 457-470.

Kirman CR, Albertini RJ, Sweeney LM, Gargas ML (2010) *1,3-Butadiene: I. Review of metabolism and the implications to human health risk assessment*. Critical Reviews in Toxicology 40: 1-11.

Kliucininkas L, Martuzevicius D, Krugly E, Prasauskas T, Kauneliene V, Molnar P, Strandberg B (2011) *Indoor and outdoor concentrations of fine particles, particle-*

bound PAHs and volatile organic compounds in Kaunas, Lithuania. Journal of Environmental Monitoring 13: 182-191.

Kobayashi E, Suwazono Y, Dochi M, Honda R, Kido T (2009a) *Influence of consumption of cadmium-polluted rice or Jinzu River water on occurrence of renal tubular dysfunction and/or itai-itai disease.* Biological Trace Element Research 127: 257-268.

Kobayashi E, Suwazono Y, Dochi M, Honda R, Kido T, Nakagawa H (2009b) *Influence of drinking and/or cooking with Jinzu River water on the development of Itai-itai disease.* Biological Trace Element Research 129: 46-57.

Kutz F, Barnes D, Bottimore D (1990) *The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds.* Chemosphere 20: 751-757.

Lamb JC, Hentz KL (2006) *Toxicological review of male reproductive effects and trichloroethylene exposure: Assessing the relevance to human male reproductive health.* Reproductive Toxicology 22: 557-563.

Latgé JP (1999) *Aspergillus fumigatus and Aspergillosis.* Clinical Microbiology Reviews 12: 310-350.

Li P, Feng X, Qiu G, Shang L, Wang S (2008) *Mercury exposure in the population from Wuchuan mercury mining area, Guizhou, China.* Science of The Total Environment 395: 72-79.

Lin PH, Lin CH, Huang CC, Chuang MC, Lin P (2007) *2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) induces oxidative stress, DNA strand breaks, and poly(ADP-ribose) polymerase-1 activation in human breast carcinoma cell lines.* Toxicology Letters 172: 146-158.

Madigan MT, Martinko JM, Parker J (1997) *Brock, Biología de los microorganismos 8ª Edición Revisada, Ed. Prentice Hall. Madrid, España.*

Mari M, Ferré-Huguet N, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2007) *Temporal trends in metal concentrations in soils and herbage collected near a municipal waste incinerator: Human health risks*. Human and Ecological Risk Assessment 13: 457-472.

Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2008a) *Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in the ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain*. Chemosphere 73: 990-998.

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

Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2010) *Application of self-organizing maps for PCDD/F pattern recognition of environmental and biological samples to evaluate the impact of a hazardous waste incinerator*. Environmental Science and Technology 44: 3162-3168.

Martí-Cid R, Llobet JM, Castell V, Domingo JL (2008) *Dietary intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by the population of catalonia, Spain*. Biological Trace Element Research 125: 120-132.

Martorell I, Perelló G, Martí-Cid R, Llobet JM, Castell V, Domingo JL (2010) *Human Exposure to Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead from Foods in Catalonia, Spain: Temporal Trend*. Biological Trace Element Research: 1-14.

McGregor DB, Partensky C, Wilbourn J, Rice JM (1998) *An IARC evaluation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans as risk factors in human carcinogenesis*. Environmental Health Perspectives 106: 755-760.

Menzies D, Holmes L, McCumesky G, Prys-Picard C, Niven R (2011) *Aspergillus sensitization is associated with airflow limitation and bronchiectasis in severe asthma*. Allergy: European Journal of Allergy and Clinical Immunology 66: 679-685.

Ministerio de Medio Ambiente, MMA (2007) Guía Técnica de aplicación del RD 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental.

Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2004) *Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry*. Science of the Total Environment 321: 59-69.

Nadal M, Perelló G, Schuhmacher M, Cid J, Domingo JL (2008) *Concentrations of PCDD/PCDFs in plasma of subjects living in the vicinity of a hazardous waste incinerator: Follow-up and modeling validation*. Chemosphere 73: 901-906.

Nadal M, Inza I, Schuhmacher M, Figueras MJ, Domingo JL (2009) *Health risks of the occupational exposure to microbiological and chemical pollutants in a municipal waste organic fraction treatment plant*. International Journal of Hygiene and Environmental Health 212: 661-669.

NRC (1983) *Risk Assessment in the Federal Government: Managing the Process*. NAS, Washington, DC.

OTAN (1998) *International Toxicity Equivalence Factors (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixture of Dioxins and Related Compounds*. Report Number 176, August 1998, Comitee on Challenges of Modern Society, Brussels.

Paustenbach D, 2002. *Human and Ecological Risk Assessment Theory and Practice*, New York.

Perelló G, Martí-Cid R, Llobet JM, Domingo JL (2008) *Effects of various cooking processes on the concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in foods*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 56: 11262-11269.

Persoons R, Parat S, Stoklov M, Perdrix A, Maitre A (2010) *Critical working tasks and determinants of exposure to bioaerosols and MVOC at composting facilities*. International Journal of Hygiene and Environmental Health 213: 338-347.

Qin J, Lehr CR, Yuan C, Le XC, McDermott TR, Rosen BP (2009) *Biotransformation of arsenic by a yellowstone thermoacidophilic eukaryotic alga*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 106: 5213-5217.

Rager JE, Smeester L, Jaspers I, Sexton KG, Fry RC (2011) *Epigenetic changes induced by air toxics: Formaldehyde exposure alters miRNA expression profiles in human lung cells*. Environmental Health Perspectives 119: 494-500.

Ras MR, Marcé RM, Borrull F (2009) *Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region*. Science of the Total Environment 407: 4312-4319.

Rice PA, Baine WB, Gangarosa EJ (1977) *Salmonella typhi infections in the United States, 1967-1972: Increasing importance of international travelers*. American Journal of Epidemiology 106: 160-166.

Rossmann T, Uddin A, Burns F (2004) *Evidence that arsenite acts as a cocarcinogen in skin cancer*. Toxicology and Applied Pharmacology 198: 394-404.

Safe S, Wang F, Porter W, Duan R, McDougal A (1998) *Ah receptor agonists as endocrine disruptors: Antiestrogenic activity and mechanisms*. Toxicology Letters 102-103: 343-347.

Saito A, Tanaka H, Usuda H, Shibata T, Higashi S, Yamashita H, Inagaki N, Nagai H (2011) *Characterization of skin inflammation induced by repeated exposure of toluene, xylene, and formaldehyde in mice*. Environmental Toxicology 26: 224-232.

Saito H (2010) *Pathophysiological regulation of renal SLC22A organic ion transporters in acute kidney injury: Pharmacological and toxicological implications*. Pharmacology and Therapeutics 125: 79-91.

Schuhmacher M, Domingo JL, Xifró A, Granero S, Llobet JM, De Kok HAM (1998) *Presence of dioxins and furans in vegetation samples collected in the neighbourhood of*

a municipal solid waste incinerator. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 33: 195-212.

Schuhmacher M, Bocio A, Agramunt MC, Domingo JL, de Kok HAM (2002) *PCDD/F and metal concentrations in soil and herbage samples collected in the vicinity of a cement plant*. Chemosphere 48: 209-217.

Schwartz SN, Dowling JN, Benkovic C (1978) *Sources of gram-negative bacilli colonizing the tracheae of intubated patients*. Journal of Infectious Diseases 138: 227-231.

Selgrade MK, Gilmour MI (2010) *Suppression of pulmonary host defenses and enhanced susceptibility to respiratory bacterial infection in mice following inhalation exposure to trichloroethylene and chloroform*. Journal of Immunotoxicology 7: 350-356.

Sharma S, Agrawal RP, Choudhary M, Jain S, Goyal S, Agarwal V (2011) *Beneficial effect of chromium supplementation on glucose, HbA1C and lipid variables in individuals with newly onset type-2 diabetes*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology In Press, Corrected Proof.

Singh KP, Kumari R, Treas J, Dumond JW (2011) *Chronic exposure to arsenic causes increased cell survival, DNA damage, and increased expression of mitochondrial transcription factor A (mtTFA) in human prostate epithelial cells*. Chemical Research in Toxicology 24: 340-349.

Sironi S, Capelli L, Centola P, Del Rosso R, Il Grande M (2006) *Odour emission factors for the prediction of odour emissions from plants for the mechanical and biological treatment of MSW*. Atmospheric Environment 40: 7632-7643.

Smeester L, Rager JE, Bailey KA, Guan X, Smith N, García-Vargas G, Del Razo LM, Drobná Z, Kelkar H, Sýtblo M, Fry RC (2011) *Epigenetic changes in individuals with arsenicosis*. Chemical Research in Toxicology 24: 165-167.

Starr C (1969) *Social benefit versus technological risk*. Science 1365: 1232-1238.

Staub MJ, Marcolina G, Gourc J-P, Simonin R (2011) *An incremental model to assess the environmental impact of cap cover systems on MSW landfill emissions*. Geotextiles and Geomembranes 29: 298-312.

Sykes P, Jones K, Wildsmith JD (2007) *Managing the potential public health risks from bioaerosol liberation at commercial composting sites in the UK: An analysis of the evidence base*. Resources, Conservation and Recycling 52: 410-424.

Take M, Yamamoto S, Ohnishi M, Matsumoto M, Nagano K, Hirota T, Fukushima S (2010) Chloroform distribution and accumulation by combined inhalation plus oral exposure routes in rats. Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering 45: 1616-1624.

Tsai DH, Wang JL, Wang CH, Chan CC (2008) *A study of ground-level ozone pollution, ozone precursors and subtropical meteorological conditions in central Taiwan*. Journal of Environmental Monitoring 10: 109-118.

UK HSE (2003) *Occupational and environmental exposure to bioaerosols from composts and potential health effects a critical review of published data. Research report 130. Health and Safety Executive. London, UK*.

US EPA (1989) *Risk assessment guidance for superfund volume I: Human Health Evaluation Manual. EPA/540/1-89/002 United States Environmental Protection Agency*.

US EPA (2009a) Risk assessment guidance for superfund volume I: Human Health Evaluation Manual (part E, supplemental guidance for dermal risk assessment). Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. EPA-540-R-99-005 United States Environmental Protection Agency.

US EPA (2009b) Risk assessment guidance for superfund volume I: Human Health Evaluation Manual (part F, supplemental guidance for inhalation risk assessment).

Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. EPA-540-R-070-002
United States Environmental Protection Agency.

US EPA (2010) Preliminary Remediation Goals. United States Environmental
Protection Agency. Disponible a: <http://www.epa.gov/region09/superfund/prg>.

US EPA (2011a) *Superfund Risk Assessment: Risk Communication*. Disponible a:
http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/superfund_communication.htm. [Data d'accès
22-06-11].

US EPA (2011b) *Superfund Risk Assessment: Risk Management*. Disponible a:
http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/superfund_management.htm. [Data d'accès
22-06-11].

Van De Veerdonk FL, Kullberg BJ, Netea MG (2010) *Pathogenesis of invasive
candidiasis*. Current Opinion in Critical Care 16: 453-459.

Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler
H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C,
Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE (2006) *The 2005 World
Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors
for dioxins and dioxin-like compounds*. Toxicological Sciences 93: 223-241.

Van Egmond H, Schothorst R, Jonker MAaBC (2007) *Regulations relating to
mycotoxins in food: perspectives in a global and European context*. Anal Bioanal Chem
389: 147-157.

Van Leeuwen F, Feeley M, Schrenk D, Larsen J, Farland W, Younes M (2000) *Dioxins:
WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited* Chemosphere 40: 1095-1101.

Whitworth KW, Symanski E, Lai D, Coker AL (2011) *Kriged and modeled ambient air
levels of benzene in an urban environment: An exposure assessment study*.
Environmental Health: A Global Access Science Source 10.

Woese C, Kandler O, Wheelis M (1990) *Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya*. Proc Natl Acad Sci U S A: 4576-4579.

Wongvijitsuk S, Navasumrit P, Vattanasit U, Parnlob V, Ruchirawat M (2011) *Low level occupational exposure to styrene: Its effects on DNA damage and DNA repair*. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214: 127-137.

Wu WZ, Li W, Xu Y, Wang JW (2001) *Long-term toxic impact of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on the reproduction, sexual differentiation, and development of different life stages of Gobiocypris rarus and Daphnia magna*. Ecotoxicology and Environmental Safety 48: 293-300.

Zehr J, Jenkins B, Short S, Steward G (2003) *Nitrogenase gene diversity and microbial community structure: a cross-system comparison*. Environ Microbiol 5: 539-554.

Zhang XH, Zhang X, Wang XC, Jin LF, Yang ZP, Jiang CX, Chen Q, Ren XB, Cao JZ, Wang Q, Zhu YM (2011) *Chronic occupational exposure to hexavalent chromium causes DNA damage in electroplating workers*. BMC Public Health: 224

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MONITORITZACIÓ AMBIENTAL DE CONTAMINANTS QUÍMICS I MICROBIOLÒGICS A LES RODALIES DE PLANTES DE TRACTAMENT
DE RESIDUS. RISCOS PER A LA SALUT HUMANA
Lolita Vilavert Castellà
DL: T-1526-2011