

NÍVEIS AMBIENTAIS E BIOLÓGICOS DE DIOXINAS E FURANOS EM PORTUGAL

M. Coutinho¹, P. Mata¹, M. Pereira¹ e C. Borrego^{1,2}

¹ Instituto do Ambiente e Desenvolvimento, Campus Universitário, 3810-193 AVEIRO

² Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 3810-193
AVEIRO

RESUMO

Com o objectivo de avaliar o potencial impacte sobre o ambiente, produzido pela construção e operação de unidades de incineração de resíduos urbanos, foram desenvolvidos, em Portugal, planos de monitorização os quais permitiram obter dados sobre os níveis ambientais de dioxinas e de furanos no País, ao nível da qualidade do ar, dos sedimentos e de materiais agro-pecuários.

O presente artigo apresenta uma súmula de um conjunto extenso de resultados analíticos que foram obtidos desde 1998, abrangendo diversas matrizes ambientais, tais como, ar ambiente, solos, sedimentos, folhas de couve, azevém, ovos de galinha e leite de vaca.

PALAVRAS-CHAVE: Monitorização, PCDD/PCDF, Resíduos

INTRODUÇÃO

As dioxinas e furanos são um sub-produto involuntário da manipulação, a altas temperaturas, de matéria orgânica contendo cloro. Nas décadas de 70 e 80 do século XX, a incineração de resíduos representava o principal contributo à escala mundial para a emissão de dioxinas. Actualmente, a aplicação de tecnologias de controlo, como a adição de carvão activado ao sistema de efluentes gasosos permitiu a redução das emissões da incineração de resíduos da ordem dos 100 para 1.

As unidades de incineração de resíduos sólidos urbanos que se têm construído em Portugal durante os últimos anos têm sido acompanhadas de programas de monitorização que poderão ser considerados como exemplos pioneiros, mesmo à escala internacional. O acompanhamento de modo integrado, e simultâneo, da evolução dos níveis de dioxinas e de furanos em várias matrizes ambientais e biológicas permitirá, caso de justifique, a tomada de decisões preventivas eficazes.

Dioxinas e Furanos

Tanto na literatura técnica e científica, como na linguagem utilizada pelos media, utiliza-se frequentemente a denominação de "dioxinas e furanos" para referir um conjunto de mais de 200 compostos orgânicos distintos. Sob esta denominação englobam-se duas famílias muito próximas de compostos organo-clorados, a saber:

- Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD), vulgarmente denominadas de dioxinas: são moléculas compostas por dois anéis benzénicos, unidos por dois átomos de

Oxigénio, em que alguns átomos de hidrogénio dos anéis podem ser substituídos por átomos de Cloro (Figura 1). Dependendo do número e posições dos átomos de Cloro existem 75 congéneres diferentes.

- Dibenzo-p-furanos policlorados (PCDF), vulgarmente denominados de furanos: apresentam uma estrutura semelhante à anterior, mas a ligação entre os anéis benzénicos é efectuada unicamente por um único átomo de Oxigénio, estabelecendo-se outra ligação Carbono-Carbono (Figura 1). Existem 135 congéneres diferentes.

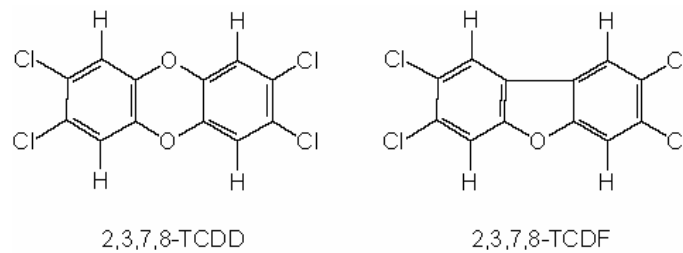


Figura 1 - Estrutura molecular de 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) e 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-furano (TCDF)

Factores de Toxicidade Equivalente

Nem todos os congéneres de dioxinas e furanos apresentam efeitos tóxicos. A sua toxicidade depende da existência, em simultâneo, de átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8. Encontram-se nestas condições 7 congéneres de dioxinas e 10 de furanos. De salientar, que entre estas 17 espécies ocorrem graus de toxicidade diferentes, com uma forte variabilidade de congénere para congénere. Para facilitar a interpretação dos resultados analíticos, e com a finalidade de agregar os possíveis efeitos toxicológicos dessas misturas de congéneres, desenvolveram-se factores de toxicidade equivalente (TEF). Os TEFs comparam a toxicidade de cada congénere relativamente ao congénere de maior toxicidade - o 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD). Ao TCDD foi atribuído um TEF de 1.

A toxicidade global de uma amostra é estimada pela multiplicação da concentração de cada congénere pelo correspondente valor de TEF, obtendo-se a concentração equivalente de TCDD (TEQs) e pela soma posterior dos TEQ dos vários congéneres. Resulta assim, um TEQ total que descreve cada amostra particular. No presente trabalho, por motivos operacionais e dependendo da natureza da amostra, aplicam-se quer os TEF estabelecidos pelo Working Group NATO/CCMS (1988) e definidos como TEF internacionais (I-TEF) quer os TEF apresentados mais recentemente pela OMS (WHO-TEQ).

Deste modo, qualquer resultado analítico de dioxinas e furanos pode ser apresentado de duas formas distintas:

- em concentração mássica real, por exemplo em ng.m^{-3} ;

- em concentração equivalente a TCDD, por exemplo em ng I-TEQ.m⁻³.

Saliente-se que ambos os modos de representação são de grande interesse. Ao representar a quantidade de dioxinas e furanos em massa real identificam-se os compostos presentes numa amostra, enquanto que a representação em TEQs é adequada para avaliar e comparar a toxicidade de várias amostras. Repare-se que poderá haver amostras com níveis em TEQ semelhantes, mas que apresentam concentrações em massa muito distintas, dado que o padrão de distribuição de congéneres é diferente. Como exemplo limite pode apresentar-se o exemplo de duas amostras com 1 ng I-TEQ.m⁻³: a primeira amostra conterá unicamente 1 ng.m⁻³ de TCDD (TEF=1), enquanto que a outra amostra seria composta por 1000 ng.m⁻³ de Octoclorodibenzo-p-dioxina (TEF=0,001).

O conhecimento do padrão de distribuição dos vários congéneres permite assim, averiguar qual a origem das dioxinas e furanos e, potencialmente, identificar a potencial fonte emissora.

METODOLOGIA

Na sequência da implementação e execução de programas de monitorização ambiental levados a cabo pelo Instituto do Ambiente e Desenvolvimento (IDAD) foi obtido, ao longo de cerca de cinco anos de actividades, um extenso conjunto de dados sobre os níveis de dioxinas e furanos em diversas matrizes ambientais e biológicas. A maior parte das amostras desses materiais foram recolhidas na envolvente de unidades de incineração de resíduos sólidos urbanos antes e após o início da sua operação.

No âmbito do presente trabalho, apresentam-se resultados de amostras recolhidas na área do Porto, e que se dividem em dois grupos: *níveis ambientais*, com recolha de amostras de ar ambiente, sedimentos e solo, e *níveis biológicos*, onde se encontram incluídas amostras de folhas de couve-portuguesa, ovos de galinha, leite de vaca e alimento das vacas, composto principalmente por azevém.

Para além das amostras recolhidas na região do Porto, foram também recolhidas amostras de *ar ambiente* em três locais na região de Lisboa e na ilha da Madeira.

O projecto realizado na região do Porto centraliza-se num raio de cerca de 10 km em torno de uma unidade de incineração onde foi seleccionado um conjunto de 13 estações de monitorização. A maioria das estações consideradas situam-se próximo da unidade de incineração, nos subúrbios da cidade do Porto, tendo também sido incluída uma estação localizada no centro do Porto, para recolha de amostras de ar em zona de características urbanas. Para recolha de material agro-pecuário, foram escolhidas estações rurais inseridas na área em estudo. As amostras de sedimento foram recolhidas em três pontos num troço do rio Leça incluído na zona estudada.

O presente artigo reporta-se a um total de mais de 300 amostras recolhidas em várias matrizes ambientais (ar, sedimento e solos de utilização agrícola) e biológicas (ovos de galinha, leite de vaca, folhas de couve portuguesa e azevém).

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Níveis ambientais

Consideram-se matrizes ambientais as amostras de *ar ambiente*, *solo* e *sedimento* obtidas em várias regiões do País.

Ar ambiente

As amostragens de ar ambiente foram efectuadas entre Junho de 1998 e Dezembro de 2002, cobrindo portanto as várias estações do ano. As amostras analisadas foram recolhidas em quatro locais distintos da região do Porto, em três locais da região de Lisboa e em 4 locais da ilha da Madeira.

A Figura 2 apresenta os níveis totais de PCDD/PCDF, corrigidos para I-TEQ, medidos ao longo do ano nas várias regiões analisadas. Verifica-se uma grande variabilidade nos resultados obtidos. No entanto, e ressaltando o facto da escala do gráfico ser logarítmica, é bem notório que as concentrações mais elevadas foram obtidas na região do Porto. Nesta região o número de amostras com valores superiores a 100 fg.m^{-3} é bastante significativo. As amostragens efectuadas nas proximidades de Lisboa posicionam-se maioritariamente entre 10 e 100 fg.m^{-3} . Por último de destacar os valores registados na ilha da Madeira com um número muito elevado de amostras com níveis de dioxinas e furanos inferiores a 10 fg.m^{-3} .

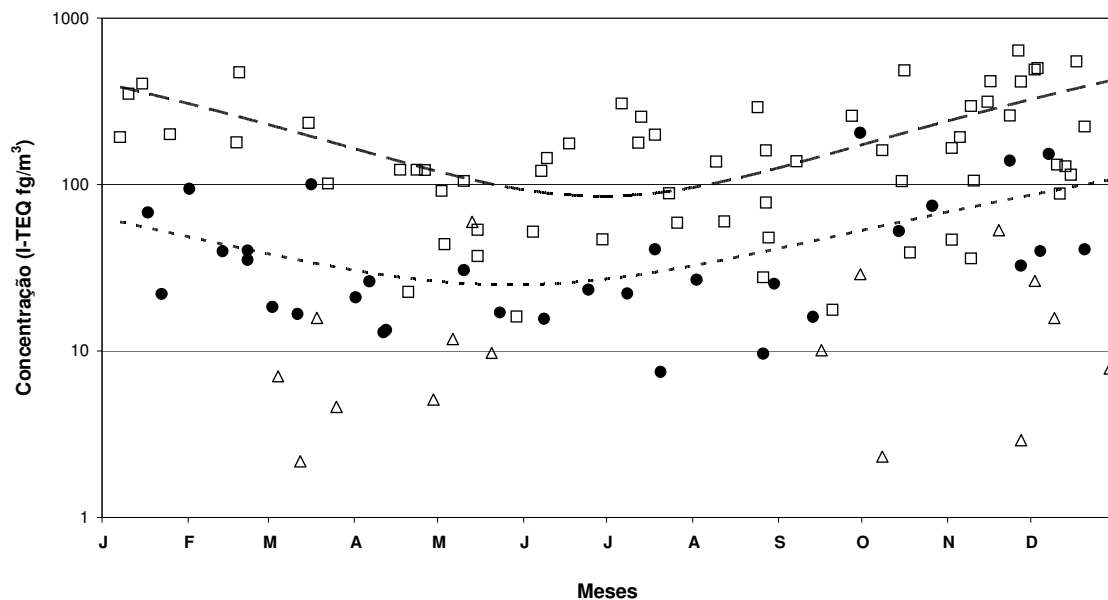


Figura 2 – Níveis totais de PCDD/PCDF obtidos em várias regiões do país (□ - Região do Porto, ● - Região de Lisboa, △ - Região da Madeira)

Da observação da Figura 2, e após aplicação de um polinómio de segundo grau à série de valores medidos no Porto (linha a tracejado) e em Lisboa (linha a pontilhado), pode-se também constatar que os níveis de PCDD/PCDF mais elevados ocorrem nos meses de Inverno, no

período entre Outubro e Março. Tal situação evidencia a existência de uma sazonalidade na variação dos níveis atmosféricos de dioxinas e furanos. Uma vez que o número de amostras existentes para a ilha da Medaeira é mais reduzido, não é viável uma análise tão detalhada.

Para as referidas amostras foram calculados alguns parâmetros estatísticos como a mediana, e os percentis 10, 25, 75 e 90 das concentrações obtidas. Os resultados são apresentados na Figura 3.

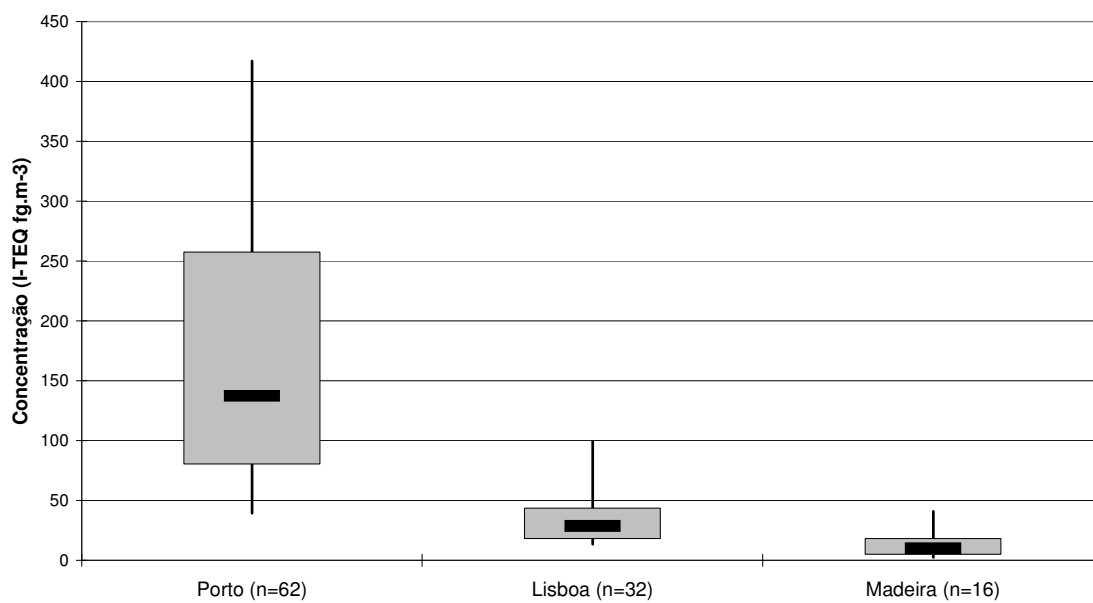


Figura 3 – Níveis de PCDD/PCDF: mediana, percentil 10, 25, 75 e 90 obtidos para as amostras de ar ambiente nas regiões de Porto, Lisboa e Madeira.

Através da Figura 3 pode-se visualizar que o percentil 25 obtido para a região do Porto (80,3 I-TEQ fg.m⁻³) é superior ao próprio percentil 75 obtido para a região de Lisboa (43,7 I-TEQ fg.m⁻³). Paralelamente, a mesma análise revela que o percentil 75 medido nos estudos efectuados na ilha da Madeira (18,4 I-TEQ fg.m⁻³) é equivalente ao percentil 25 obtido na região de Lisboa (18,0 I-TEQ fg.m⁻³). De destacar que o número de amostras existente para cada local difere significativamente, o que não deverá perturbar as conclusões da análise não-paramétrica apresentada.

As três regiões monitorizadas apresentam níveis atmosféricos de dioxinas e furanos muito distintos. Os baixos níveis registados na Madeira são justificados pelas características naturais dos locais de amostragem. Apesar das amostras terem sido efectuadas nas proximidades da estação de tratamento de resíduos sólidos urbanos da Meia-Serra, os níveis registados revelam uma qualidade coincidente com o ambiente de montanha existente no local. As altitudes correspondentes aos vários locais são superiores a 1300 m. Conclui-se assim não ser perceptível, até ao momento, qualquer influência da unidade de incineração de resíduos a operar na Meia-Serra.

Pelo contrário, a diferença de concentrações registadas entre o Porto e Lisboa, não pode ser explicada pelas características naturais das regiões. Ambos os programas de monitorização abrangem território com características sub-urbanas das áreas metropolitanas do Porto e de Lisboa. Os valores medidos em Lisboa, mais especificamente, nos concelhos de Lisboa e de Loures, correspondem a valores típicos de áreas urbanas: em 80% das amostragens as concentrações situam-se entre 10 e 100 fg.m⁻³. Pelo contrário, na região do Porto, nomeadamente nos concelhos do Porto, Maia e Matosinhos, em 80% do tempo as concentrações situam-se entre 40 e 400 fg.m⁻³, ou seja, 4 vezes mais elevados do que na região de Lisboa. Esta diferença só poderá ser justificada pela existência de uma ou mais fontes emissoras que possam ser responsáveis pelos níveis atmosféricos registados.

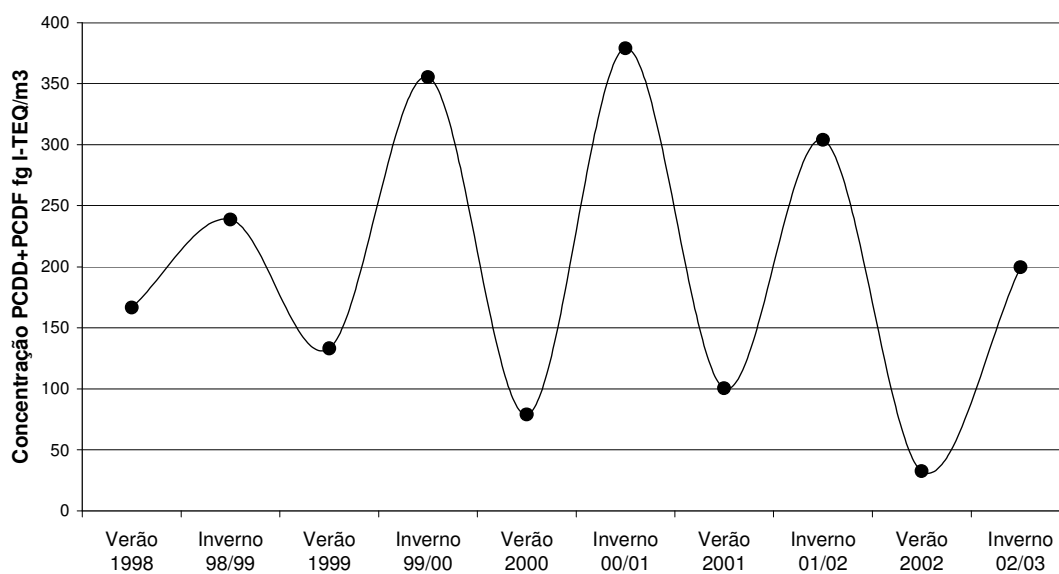


Figura 4 –Níveis médios sazonais das concentrações atmosféricas de PCDD/PCDF na região do Porto.

A Figura 4 demonstra de modo evidente o efeito da sazonalidade nas concentrações médias medidas na atmosfera da região do Porto. No tratamento dos dados considerou-se que o Verão abrangia os meses de Abril a Setembro, sendo o Inverno representado pelos restantes meses. Segundo estes dados as concentrações de Inverno são 3 a 4 vezes superiores aos níveis registados durante o Verão. Adicionalmente, observa-se uma descida gradual e continuada dos níveis médios de PCDD/PCDF na atmosfera. De facto, a concentração média registada para o último Verão (2002) representa o nível mais baixo medido nos últimos 5 anos. Paralelamente, o valor médio registado no último Inverno (2002-03) corresponde ao valor mais baixo medido durante o Inverno.

A redução dos níveis atmosféricos de PCDD/PCDF na região do Porto poderá ser uma consequência de algumas medidas que foram adoptadas durante o período a que se reportam os resultados aqui apresentados, nomeadamente o encerramento do incinerador de resíduos hospitalares do Hospital de S. João no primeiro trimestre de 2001.

O encerramento de uma fonte emissora com a importância do incinerador de resíduos do Hospital de S.João deverá ter efeitos, não só no nível global de PCDD/PCDF mas também no padrão de homólogos das amostras, tal como representado na Figura 5.

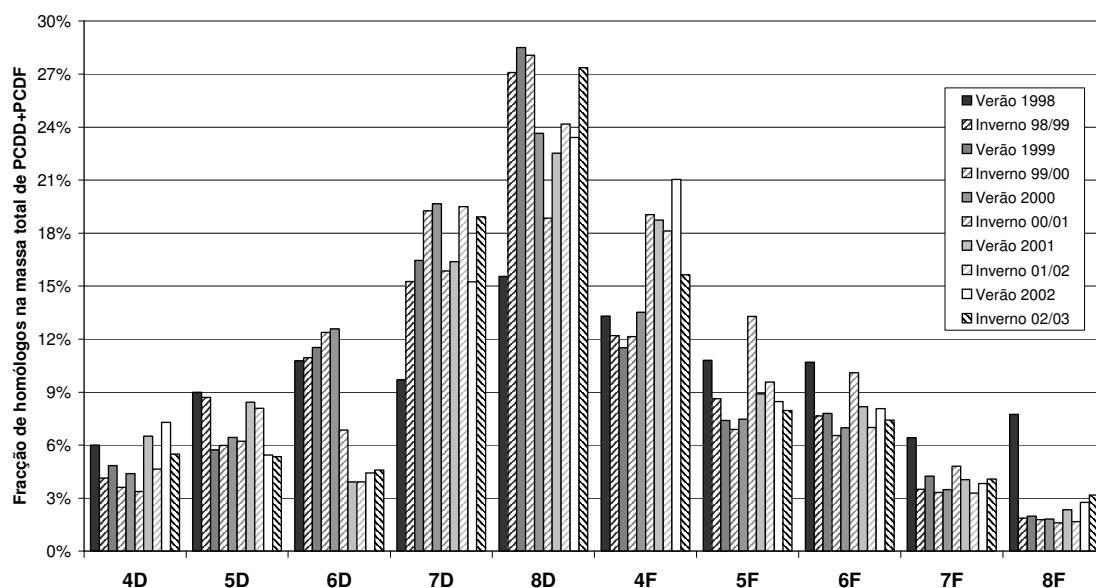


Figura 5 – Padrão de distribuição percentual de homólogos nas concentrações atmosféricas sazonais na região do Porto.

Analisando a Figura 5, constata-se que a diminuição dos níveis atmosféricos a partir do Inverno de 2000-01 foi acompanhada de uma alteração consistente dos padrões de distribuição dos homólogos. De facto, a partir do Inverno de 2000-01 verifica-se um acréscimo de cerca de 50% no contributo das espécies tetra-cloradas de furanos (4F), e uma redução para cerca de um terço das espécies hexa-cloradas de dioxinas. Os restantes homólogos apresentam uma certa constância, apesar de ser visível uma sazonalidade nos teores dos congéneres tetra-clorados de dioxinas e dos congéneres hexa, hepta e octo-clorados de furanos.

A presença de congéneres hexa-clorados de dioxinas na atmosfera poderá indicar a existência de emissões resultantes da incineração de resíduos. Nesta perspectiva, a redução do seu teor poderá ser explicada pela suspensão do funcionamento do incinerador de resíduos hospitalares do Hospital de S.João. curiosamente este fenómeno é compensado por um acréscimo da presença de espécies de furanos com 4 átomos de cloro. Uma das principais fontes destes congéneres é a manipulação de materiais ferrosos a altas temperaturas. O seu acréscimo poderá indiciar um maior contributo relativo das emissões provenientes da indústria siderúrgica a operar na região de estudo.

Solos e Sedimentos

As amostras de solos foram recolhidas entre Abril de 1998 e Março de 2002 tendo sido obtidas em seis estações de monitorização situadas na região do Porto.

No caso dos solos, observa-se uma semelhança do padrão de distribuição de congéneres em quase todas as amostras, com larga predominância das dioxinas face aos níveis de furanos.

Verifica-se que as amostras provenientes de uma das estações (B5) possuem, de uma maneira geral, os valores mais elevados e apresentam também, na sua generalidade, um padrão de distribuição de congêneres diferente, onde o grupo dos furanos é quase inexistente. Nesta estação, os teores encontrados (16-26) excedem os níveis aceitáveis em vários países europeus. Na Holanda, por exemplo, o valor apontado para solos com utilização agropecuária é de 10 ng I-TEQ/kg matéria seca. Por outro lado, a gama de valores encontrados nessa estação corresponde àquela em que a legislação alemã aconselha a “identificação e redução de emissões” (5-40 ng I-TEQ/kg matéria seca).

As amostras de sedimentos, por seu lado foram recolhidas no mesmo período tendo sido obtidas em três estações de monitorização situadas num troço do Rio Leça. O Rio Leça tem sido, neste mesmo troço, objecto de estudos complementares que indiciam elevada contaminação, quer ao nível da qualidade da água, quer ao nível do sedimento.

É possível verificar, através da observação do Figura 5, a maior variabilidade dos níveis obtidos nas estações consideradas para os sedimentos face às amostras de solos, ao nível dos valores de concentração de dioxinas e furanos totais. Esta maior variabilidade é igualmente observada ao nível da contribuição de cada um dos congêneres. Uma percentagem importante (58%) dos valores que integram este conjunto de dados sobre sedimentos excede os níveis guia alemães que indicam valores entre 5-10 ng I-TEQ/kg matéria seca.

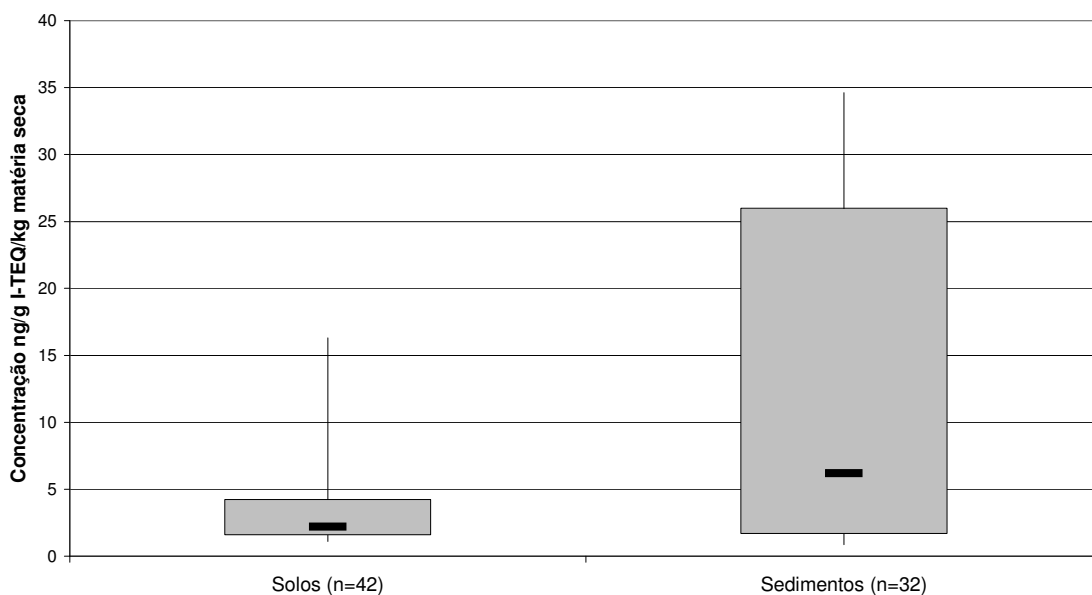


Figura 5 – Níveis de PCDD/PCDF: mediana, percentil 10, 25, 75 e 90 obtidos em amostras de solos e sedimentos.

No caso dos solos foi identificada uma clara correlação ($r^2=0,9275$) entre o teor de dioxinas e furanos expresso em I-TEQ e o rácio entre dioxinas e furanos, tal como apresentado na Figura 6. As amostras provenientes da estação B5 marcam profundamente esta correlação.

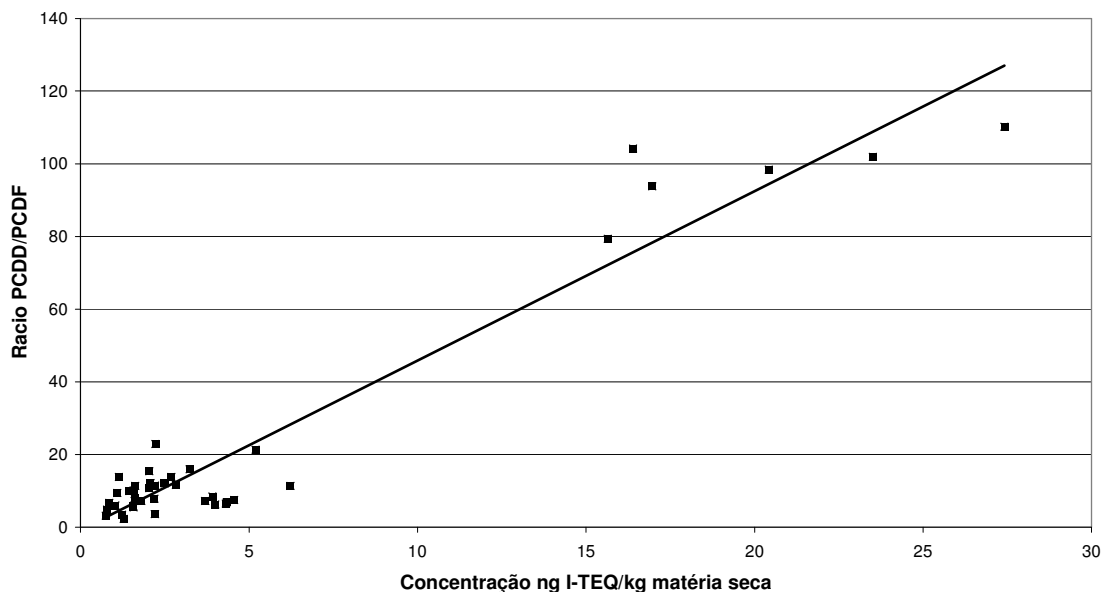


Figura 6 – Solos: concentrações de PCDD/F totais (ng I-TEQ/kg *matéria seca*) e distribuição percentual de congéneres.

Níveis biológicos

Na análise dos dados apresentados para materiais biológicos atende-se às novas directrizes legais europeias relativas à presença de dioxinas e furanos em determinados géneros alimentícios. Assim, o Regulamento da Comissão Europeia N^o 2375/2001 do Conselho de 29 de Novembro de 2001 fixa os teores máximos de dioxinas que deverão estar presentes em alguns géneros alimentícios, como por exemplo, o leite de vaca e os ovos de galinha. Por outro lado, de acordo com a Recomendação da Comissão Europeia 2002/201/CE de 4 de Março de 2002, são definidos níveis de acção de concentração destes contaminantes perspectivando a sua redução gradual até determinados valores-alvo, os quais deverão ser estabelecidos até 31 de Dezembro de 2004.

Os níveis máximos de dioxinas constantes no Regulamento (CE) N^o 2375/2001 são definidos essencialmente para géneros alimentícios de origem animal. Para certos alimentos, no entanto, quer devido à escassez de dados disponíveis sobre os seus valores de base, quer devido aos níveis de contaminação reduzida que apresentam, representando por isso uma pequena contribuição para a exposição global às dioxinas dos seres humanos, não se aplicam níveis máximos. Incluem-se neste último grupo os cereais, os frutos e os produtos hortícolas. No entanto, a Recomendação da Comissão Europeia 2002/201/CE apresenta igualmente valores correspondentes a níveis de acção para estes alimentos.

Folhas de couve-portuguesa e azevém

As amostras de folhas de couve-portuguesa foram recolhidas entre Outubro de 1998 e Junho de 2002, em quatro explorações agropecuárias situadas na região do Porto, designadas por A1, A2, A3 e A4.

Os valores de dioxinas e furanos mantêm alguma estabilidade de valores em quase todas as locais, excepto na estação A4 onde apresentam maior variabilidade. No entanto, deve-se salientar que mais de 50% dos valores encontrados (ver Figura 7), excede o nível de acção para produtos hortícolas constante na Recomendação da Comissão Europeia 2002/201/CE de 4 de Março de 2002 (0,4 ng OMS-TEQ/kg matéria seca).

As amostras de azevém foram recolhidas no mesmo período, em seis explorações agropecuárias situadas na região do Porto. Por observação da Figura 7 verifica-se que, tal como no caso anterior, mais de 50% das amostras apresentam uma concentração total de dioxinas e furanos superior ao nível de acção para matérias primas de origem vegetal para alimentação animal constante na Recomendação supracitada (0,5 ng WHO-TEQ/kg matéria seca).

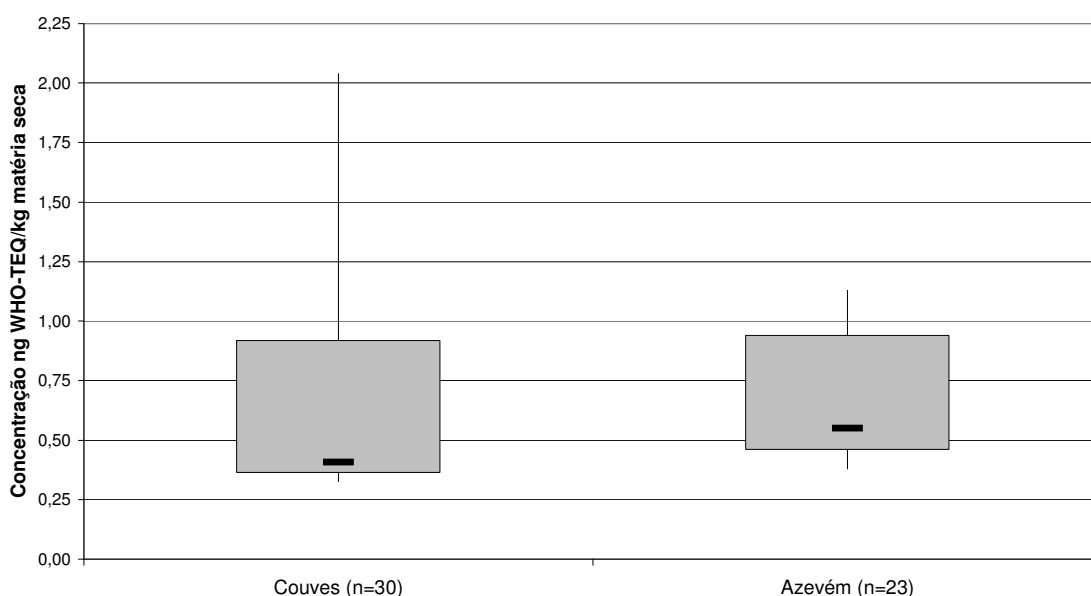


Figura 7 – Níveis de PCDD/PCDF: mediana, percentil 10, 25, 75 e 90 obtidos em amostras de folha de couve-portuguesa e de azevém.

Constata-se que o modo de distribuição das concentrações nestes materiais vegetais é semelhante, embora as folhas de couve apresentem valores extremos mais elevados. Outra característica diferenciadora que interessa reportar é o facto das amostras de azevém apresentarem um rácio dioxinas/furanos superior aos das couves.

Ovos de galinha e leite de vaca

As amostras de ovos de galinha e de leite de vaca foram recolhidas entre Outubro de 1998 e Janeiro de 2003 em quatro explorações agropecuárias situadas na região do Porto. As amostras de ovos recolhidas correspondem a ovos de galinhas poedeiras, criadas até à idade adulta nos locais a que correspondem as estações de monitorização referidas e são alimentadas quase exclusivamente por materiais, também eles, produzidos nesses locais.

Os valores encontrados para os ovos mostram uma grande diversidade de concentrações não revelando nenhum padrão de concentrações particular entre as diversas estações de monitorização.

Apesar de revelarem alguma variabilidade, os valores encontrados nas amostras de ovos de galinhas são elevados quando comparados com os níveis de acção (2 ng OMS-TEQ/kg matéria gorda) e valor máximo (3 ng OMS-TEQ/kg matéria gorda) apontados para ovos de galinha e ovoprodutos constantes, respectivamente, na Recomendação da Comissão Europeia 2002/201/CE de 4 de Março de 2002 e no Regulamento CE N^o 2375/2001 de 29 de Novembro. Tal como é possível verificar a partir da observação da Figura 8, 90% das amostras ultrapassam o valor máximo recomendado pela EU. De salientar, que a mesma Recomendação estipula um período transitório para a aplicação destes limites para os ovos provenientes de criação ao ar livre. O período transitório termina a 31 de Dezembro de 2003. Os valores de dioxinas e furanos nas amostras de leite de vaca revelam uma situação mais favorável apesar de longe do ideal. Os níveis de acção e o valor máximo para leite e produtos lácteos constantes nos documentos europeus atrás referidos e que correspondem, respectivamente, a 2 ng OMS-TEQ/kg matéria gorda e 3 ng OMS-TEQ/kg matéria gorda são ultrapassado em 50 e 10% das amostras, respectivamente. Registe-se que metade das ultrapassagens do nível máximo ocorre na mesma estação de amostragem.

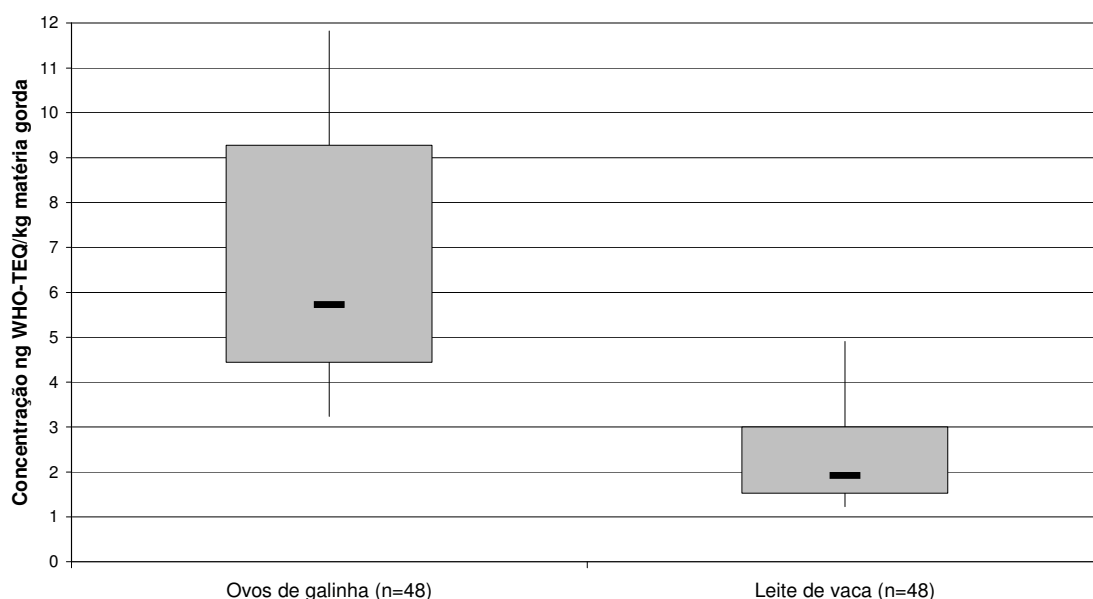


Figura ? – Níveis de PCDD/PCDF: mediana, percentil 10, 25, 75 e 90 obtidos em amostras de ovos de galinha e de leite de vaca.

CONCLUSÕES

O conjunto de medições de dioxinas e furanos realizadas permitiu obter níveis ambientais e biológicos destes compostos em Portugal, em diferentes materiais.

A partir da análise dos resultados obtidos conclui-se que a variação, no *ar ambiente*, dos níveis de dioxinas e furanos é sazonal, atingindo-se concentrações mais elevadas nos meses de

Inverno. Relativamente às regiões analisadas verificou-se que os níveis de PCDD/PCDF são superiores na região do Porto. No entanto, não foram detectadas grandes diferenças na estrutura das amostras nas regiões estudadas.

O trabalho realizado ao nível dos *solos* na região do Porto permitiu identificar uma situação clara de níveis elevados numa das estações de monitorização consideradas. Estas amostras apresentam também uma estrutura, quanto à distribuição percentual de congéneres, com algumas diferenças relativamente à estrutura verificada nas restantes amostras.

Os valores encontrados para os *sedimentos*, no Rio Leça revelam um nível de contaminação elevado nos locais estudados, com teores máximos que atingem os 51,6 ng I-TEQ/kg matéria seca. Os níveis de dioxinas e furanos elevados observados nos ovos de galinha correspondem ao esperado em amostras de ovos de galinhas de criação livre ou semi-intensiva.

Refere-se que, à luz da actual legislação europeia, os níveis observados no leite de vaca podem ser considerados elevados em apenas uma das estações consideradas mas os níveis de dioxinas e furanos verificados nas amostras de azevém ultrapassam o respectivo nível de acção em todas as estações.

AGRADECIMENTOS

Os projectos que servem de suporte à aquisição dos dados apresentados neste artigo foram financiados pela LIPOR, Valorsul e Secretaria Regional de Ambiente e Recursos Naturais da Região Autónoma da Madeira.

REFERÊNCIAS

Coutinho, M. Ferreira, J. Gomes, P. e Borrego, C. *Atmospheric levels of PCDD/PCDF during the Test Phase of a municipal solid waste incinerator in Portugal*. *Organohalogen Compounds*, Vol. 46, 447-450, 2000.

Coutinho, M. Ferreira, J. Gomes, P. Mata, P. e Borrego, C. *Atmospheric Baseline Levels of PCDD and PCDF in the Region of Oporto*, *Chemosphere*, 2000.