ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS i SEMIVOLÀTILS PRESENTS EN AIGUA ENVASADA. EXTRACCIÓ I ANÀLISI MITJANÇANT GC-MS

TESI DOCTORAL

Marta Guadayol Gallego

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Doctorat en Recursos Naturals i Medi ambient

COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS i SEMIVOLÀTILS PRESENTS EN AIGUA ENVASADA. EXTRACCIÓ I ANÀLISI MITJANÇANT GC-MS

Memòria presentada a la Universitat Politècnica de Catalunya

per optar al títol de doctor per Marta Guadayol Gallego

(Novembre 2015)

Director: Dr. Josep M. Guadayol Cunill
Catedràtic d'Escola Universitària
Departament d'Enginyeria Química
Universitat Politècnica de Catalunya

Director: Dr. Josep Caixach Gamisans
Investigador Científic del CSIC
Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua
Centre Superior d'Investigacions Científiques

Aquest treball ha estat realitzat al Laboratori d'Espectrometria de Masses de l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua del Consell Superior d'Investigacions Científiques

A la Mariona, en Pol i en Rubèn

AGRAÏMENTS

INTRODUCCIÓ *(com va començar tot…)*

Recent llicenciada en químiques vaig aterrar al Laboratori d'Espectrometria de Masses i vaig descobrir el món de la Investigació (món que ja no podria abandonar) gràcies a en Dr. Caixach, que ha estat un gran acompanyant al llarg de tots aquest anys, tan a nivell professional com personal. En Dr. Caixach junt amb en Dr. Guadayol, van animar-me a realitzar aquets doctorat a l'UPC de Manresa, on el Dr. Casas ha fet les tasques de tutor.

METODOLOGIA *(què i qui m'han ajudat a realitzar aquest treball)*

Per la realització d'aquest doctorat s'han emprat gran quantitat de rigor, tones de paciència, molta il·lusió, curiositat i ganes infinites d'aprendre. La Montse Cortina va començar ensenyant-me tots el trucs i secrets del CLSA, i va acabar convertint-se en una amiga per a tota la vida. He tingut el privilegi de que en Toni Escalas em revisés els articles en anglès i m'assessorés en qüestions tècniques i la sort que la Gemma Barceló volgués compartir amb nosaltres tota la seva valuosa experiència en el món de les aigües envasades. La meva empresa, Dallant, en tot moment ha facilitat la realització del doctorat i m'ha fet sentit plenament recolzada per porta-ho endavant, a l'igual que els meus companys de feina, que m'han animat en tot moment. I com no, la meva cap i amiga Eulàlia Vendrell, que no només també m'ha fet molt fàcil demanar excedències i dies de festa per escriure, sinó que m'ha acompanyar al llarg d'aquest temps amb moltes xerrades i consells.

RESULTATS I CONCLUSIONS

- S'ha comprovat que la meva mare, Àngela, és un factor positiu i constant al llarg de tota la vida, i que sense la seva figura, res del que faig, seria tan fàcil.
- S'ha corroborat que en Rubèn Fossas és el millor company per un munt de tasques variades, des de ser un bon pare, a una bona parella, a un sant pacient mentre feia el doctorat (*la setmana que ve acabo, t'ho prometo....)*
- La Mariona i en Pol (4 i 2 anys) afecten negativament a l'eficàcia de la redacció d'un doctorat, però per altra banda, fan créixer exponencialment els moments de felicitat.
- Les "químiques" (Irene, Laia, Marta i Rosa) són un pilar bàsic a nivell personal, que sempre estan disposades a donar un cop de mà sense fer falta que les cridis.
- Les "Guadayoles" (Montse, Xènia i Mireia) són factors claus per pal·liar els efectes negatius d'en Pol i la Mariona alhora de redactar aquets estudi.
- Finalment es conclou que aquests treball no hauria estat possible sense l'ajuda a en Josep Mº Guadayol, que a banda de fer les tasques de director de tesi, en l'últim tram, ha fet la difícil tasca de pare, aguantant els meus nervis i donant-me ànims alhora que treballava amb mi colze a colze.

ÍNDEX

RESUM.....I

AGRAÏMENTS.....III

ÍNDEX.....V

LLISTAT D'ABREVIATURES I ACRÒNIMS.....IX

OBJECTIUS.....XI

PRÒLEG.....XIII

1 INTRODUCCIÓ

1.1 L'olor en l'aigua envasada 3

1.1.1 L'aigua 3

1.1.2 Els compostos orgànics volàtils (VOCs), l'olor i l'olfacte i els mètodes per la determinació de llindars d'olor.....3

1.1.3 Classificació i origen de les olors en l'aigua envasada.....6

1.2 Olors intrínseques en l'aigua i l'envàs.....12

1.2.1 Compostos provinents de la pròpia aigua.....12

1.2.1.1 Olor a "terra mullada/florit".....12

a) Geosmina 12

b) 2-metilisoborneol (MIB).....13

c) Pirazines.....13

1.2.1.2 Olor a "podrit".....15

a) Derivats de sofre.....15

b) Derivats de seleni.....16

1.2.2 Materials dels envasos.....21

1.2.2.1 Envàs de vidre.....21

1.2.2.2 Envàs de plàstic.....21

a) Materials polimèrics.....22

b) Additius.....27

c) Pigments i colorants.....30

1.3 Olors extrínseques en l'aigua i l'envàs.....31

1.3.1 Compostos provinents del procés d'embotellament.....31
a) Subproductes de desinfecció.....33
b) Trihalometans.....34
c) Àcids haloacètics.....37
1.3.2 Compostos provinents de contaminació externa.....38
1.3.2.1 Compostos introduïts per difusió.....39
a) Olor a derivats de petroli.....39
b) Olor a productes de neteja.....40
1.3.2.2 Compostos introduïts pel consumidor.....41
1.4 El món de l'aigua envasada.....42
1.4.1 Història i vendes aigua envasada.....42
1.4.2 Tipus d'aigua de beguda.....42
1.4.3 Procés productiu de l'aigua envasada.....45
1.4.4 Legislació de l'aigua envasada.....47
REFERÈNCIES.....48

2 METODOLOGIA ANALÍTICA

2.1 Etapes metodologia.....61
2.2 Tècniques d'extracció.....62
2.2.1 Closed Loop Stripping Analysis (CLSA).....62
2.2.2 Solid Phase Microextraction (SPME).....66
2.2.3 Purge and Trap (P & T).....69
2.2.4 Extracció i destil·lació simultània (SDE).....71
2.3 Anàlisi per acoblament GC-MS.....74
2.3.1 Cromatografia de gasos.....75
2.3.2 Espectrometria de Masses.....76
2.4 Identificació i quantificació de compostos.....85
2.4.1 Identificació.....85
2.4.2 Quantificació.....90
2.5 Metodologia analítica utilitzada.....92
2.4.1 Mètodes d'extracció.....92

2.4.2 Acoblament GC-MS.....93
REFERÈNCIES.....94

3 PARÀMETRES DE QUALITAT

3.1 Introducció.....103
3.2 Protocol d'adquisició en l'Espectròmetre de Masses.....103
3.3 Recta de calibrat.....104
3.3.1 Geosmina.....104
3.3.2 Derivats de sofre.....107
3.3.3 Derivats de seleni.....112
3.4 Límits de detecció instrumental.....115
3.4.1 Límit de detecció i de quantificació instrumental.....115
3.5 Repetitivitat i precisió a llarg termini.....116
3.5.1 Repetitivitat.....116
3.5.2 Precisió a llarg termini.....117
3.6 Factors de resposta i de recuperació.....119
3.6.1 Factor de resposta.....119
3.6.2 Factor de recuperació.....119
REFERÈNCIES.....120

4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1 Classificació i presentació dels resultats.....123
4.2 Olors intrínseques en l'aigua i l'envàs.....124
4.2.1 Olors de la pròpia aigua.....124
4.2.1.1 Olor a "terra mullada/florit".....124
a) Geosmina.....124
b) 2-metilisoborneol (MIB).....126
c) Pirazines.....127
4.2.1.2 Olor a "podrit".....128
a) Derivats de sofre.....130
b) Derivats de seleni.....132
4.2.2 Materials dels envasos.....134

4.2.2.1 Envàs de vidre.....135
4.2.2.2 Materials polimèrics.....142
a) Ampolles polietilenterftalat (PET).....142
b) Bidons policarbonat (PC).....153
c) Taps polietilè (PE).....156
4.3 Olors extrínseques en l'aigua i l'envàs.....179
4.3.1 Compostos provinents de contaminació externa.....179
4.3.1.1 Compostos introduïts per difusió.....179
a) Derivats de petroli.....179
b) Lleixiu.....186
c) Maduixa.....187
4.3.1.2 Compostos introduïts pel consumidor.....188
a) Medicament.....188
b) Anís.....188
REFERÈNCIES.....189

5 RESULTATS DESTACABLES

5 RESULTATS DESTACABLES.....195

6 CONCLUSIONS

6 CONCLUSIONS.....199

7 ANNEXOS

ANNEX A: EQUIPS.....203
ANNEX B: PUBLICACIONS DERIVADES DE LA TESI......205

LLISTAT D'ABREVIATURES I ACRÒNIMS

AA	Absorció atòmica, de l'anglès, *Atomic absorption*
AED	Detecció d'emissió atòmica, de l'anglès *Atomic Emisión Detection*
ANEABE	Asociación nacional de empresas de aguas de bebida envasadas
APHA	*American Public Health Association*
BBP	Benzilbutilftalat
BHA	2-tert-butil-4-hidroxianisol 3-tert-butil-4-hidroxianisol
BHT	2,6-di-tert-butil-4-metilfenol
BPA	Bisfenol A
CAS	*Chemical Abstracts Service*
CAR	Carboxen
CE	Comunitat Europea
CEE	Comunitat Econòmica Europea
CIP	Sistema integrat de neteja, de l'anglès *Cleaning in place*
CLSA	Anàlisi per arrossegament en circuit tancat, de l'anglès *closed-loop stripping analysis*
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas, d'Espanya
CW	Carbowax
DBPs	Productes de desinfecció, de l'anglès *desinfection by-products*
DEHA	Bis(2-etilhexil)adipat
DEHP	Di(2-etilhexil)ftalat
dm-BHT	2,4-di-tert-butilfenol
DVB	Divinilbenzè
ECD	Detector de captura d'electrons, de l'anglès *Electron capture detector*
EI	Impacte electrònic
EPA	Agència de Protecció Ambiental, de l'anglès *Enviromental Protection Agency*
FID	Detector d'ionització de flama, de l'anglès *Flame ionization detector*
FRR	Factor de resposta relatiu
GAC	Gràmuls de carbó activat, de l'anglès *granulated activated carbon*
GC	Cromatografia de gasos, de l'anglès *Gas Chromatography*
HAAs	Àcids haloacètics
HDPE	polietilè d'alta densitat
HPLC	Cromatografia de líquids d'alta eficàcia
LDPE	Polietilè de baixa densitat
HS	Espai de cap, de l'anglès *Headspace*
GC	Cromatografia de gasos, de l'anglès *Gas Chromatography*
IARC	Agència Internacional de Recerca sobre Càncer, de l'anglès *International Agency for Research on Cancer*
IDAEA	Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua
LD	Límit de detecció
LLE	Extracció líquid-líquid
LEM	Límit específic de migració
LQ	Límit de quantificació
MIB	2-metilisoborneol

MS	Espectrometria de Masses
m/z	Relació massa càrrega
nd	No detectat
NE	No establert
nq	No quantificat
OMS	Organització Mundial de la Salut
OTC	Concentració del llindar d'olor, de l'anglès *odour treshold concentration*
PA	Poliacrilat
PAA	Àcid peràcetic
PC	Policarbonat
PDMS	Polidimetilsiloxà
PE	Polietilè
PET	Polietilentereftalat
PI	patró intern
PP	Polipropilè
PID	Detector de fotoionització, de l'anglès *photoionization detector*
P&T	Purga i captura, de l'anglès, *purge and trap*
PFTBA	Perfluorotributilamina
PVC	Policlorur de vinil
RD	Reial Decret
RSD	Desviació estàndard relativa, de l'anglès *Related Standard Desviation*
RSI	*Reverse search index*
SI	*Similiraty index*
SIM	*Single ion monitoring*
SIR	*Single ion recording*
SPME	Microextracció en fase sòlida, de l'anglès *Solid Phase Micro-Extraction*
SRB	Bactèries sulfato reductores
TERMCAT	Terminologia Catalana
TFN	Número del llindar d'olor, de *l'anglès flavour odor number*
TFE	Tetrafluororetilè
THMs	Trihalometans
TON	Número del llindar d'olor, de l'anglès *treshold odor number*
TPA	Àcid tereftàlic
TXIB	2,2,4-trimetilpentanediol diisobutirat
UCM	*Unresoved complex mixture*
uma	unitat de massa atòmica, de l'anglès *atomic mass unit*
USEPA	Agència de Protecció del Medi Ambient d'Estats Units
UV	Ultraviolada
VOCs	Compostos orgànics volàtils, de l'anglès *Volatile Organic Compounds*

OBJECTIUS

- Optimitzar la tècnica d'extracció *closed loop stripping analysis* (CLSA) per analitzar compostos volàtils orgànics (VOCs) presents en l'aigua envasada.

- Optimitzar el sistema de cromatografia de gasos acoblat a un detector d'espectrometria de masses per a la identificació i quantificació dels VOCs i SVOCs presents en l'aigua envasada i susceptibles d'aportar mala olor.

- Càlcul dels paràmetres de qualitat del mètode analític aplicat per a aquells components més significatius i de més influència en l'olor de l'aigua.

- Relacionar els analits identificats que generen mala olor amb una olor definida.

- Estudiar les causes que poden justificar la presència de compostos susceptibles de generar les olors no desitjades en l'aigua.

PRÒLEG

L'Institut de diagnosi ambiental i estudis de l'aigua (IDAEA) del Centre Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) juntament amb l'Asociación Nacional de Empresas de Agua de Bebida Envasada (ANEABE) van establir un conveni de col·laboració per investigar els compostos orgànics susceptibles de generar males olors en l'aigua envasada sota el marc d'un projecte PROFIT (Programa de Foment de la Investigació Tècnica) dins del Pla de la Investigació Científica, Desenvolupament i Innovació Tecnològica. L'objectiu era relacionar les males olors que detectaven amb més freqüència les cases d'aigua embotellada amb els compostos que els generaven i avaluar si suposaven un risc per als consumidors. En el marc d'aquest conveni es va realitzar un Màster en Química Analítica defensat a la Universitat de Barcelona. Arrel d'aquest estudi, el laboratori IDAEA va esdevenir un referent per l'anàlisi de compostos orgànics en aigua envasada, i al llarg de 10 anys s'han analitzat centenars de mostres.

Aprofitant la gran quantitat d'informació adquirida producte de totes les mostres reals, experiments, homologacions i assajos realitzats, es va voler investigar sobre l'origen dels analits que generaven les olors anòmales amb l'objectiu de trobar una explicació que justifiqués la seva presència. A mida que avançava la recerca es va fer palès que les olors anòmales tenien més orígens que no els inicialment plantejats i les línies d'investigació es van ampliar per estudiar tot el relacionat amb l'envàs de l'aigua i amb els subproductes generats al netejar els sistemes del procés d'embotellament. El fet d'augmentar el ventall dels orígens de les mostres va fer que s'haguessin de buscar tècniques d'extracció diferents, optimitzar les tècniques d'anàlisi per als nous analits identificats, trobar justificacions per la presència dels nous contaminats identificats i sempre que fos possible, proposar solucions per evitar que es repetís un capítol similar de mala olor en l'aigua.

Gràcies a la quantitat i varietat de mostres rebudes i analitzades al laboratori, els resultats il·lustren d'una manera molt fidel la realitat de les olors anòmales en l'aigua envasada.

1 INTRODUCCIÓ

1.1 L'OLOR EN L'AIGUA ENVASADA

1.1.1 L'aigua

"L'aigua és inodora, incolora i insípida "

Aquesta és la definició més arrelada en la cultura popular de com s'espera que sigui l'aigua. El gran èxit de l'aigua envasada és que compleix les premisses organolèptiques esmentades en la dita popular, que sumades a unes propietats minerals beneficioses per a la salut, han fet que en les últimes dècades els consumidors optessin per comprar aquest tipus d'aigua per beure en substitució de la de l'aixeta. Degut a que el preu de l'aigua envasada és molt més elevat que la de xarxa, s'espera més qualitat i s'exigeix una total absència d'olor, gust i color. Avui dia, aquestes propietats organolèptiques ja no s'exigeixen a l'aigua d'aixeta. No hi ha dubte sobre la seguretat de l'aigua de xarxa, però els tractaments per potabilitzar-la sovint generen un gust de fons que no permetria qualificar-la com a insípida i/o inodora[1]. La permissivitat organolèptica esmentada en el cas de l'aigua d'aixeta no es compleix en l'aigua envasada: qualsevol olor, gust o coloració inusual pot induir a pensar que aquella aigua no és "bona", i per al consumidor això pot ser sinònim de perjudicial.

El gust i l'olor poden ser un bon indicador de la qualitat de l'aigua, però l'absència d'aquestes propietats no garanteix que l'aigua sigui segura. Les cases d'aigües envasades tenen prou experiència per relacionar una sèrie d'olors presents en l'aigua amb l'analit que el generen, i adoptar les mesures necessàries per a la seva eliminació, però de vegades, l'origen d'aquestes anomalies organolèptiques és desconegut, i és en aquests casos que cal realitzar un treball d'investigació més intens, sempre amb l'objectiu de garantir la seguretat alimentària de l'aigua.

Aquest treball es centra en la cerca, identificació i quantificació dels compostos que són capaços de generar aquests gustos i olors anòmals en l'aigua envasada.

1.1.2 Els compostos orgànics volàtils (VOCs), l'olor, l'olfacte i els mètodes per la determinació de llindars d'olor

Els compostos orgànics volàtils (VOCs)

La Unió Europea defineix els VOCs (*volatile organic compounds*) com aquells compostos amb una pressió de vapor superior a 0,01 kPa a 25 ºC[2]. Als Estats Units, diferents normes de l'Agència de Protecció Ambiental (EPA) en fan la mateixa definició[3]. Tot i que aquesta definició és prou entenedora, algunes disposicions legals empren algunes definicions diferents, condicionades pels objectius de les pròpies normatives.
En aquest treball es considerarà com a VOC qualsevol compost orgànic que s'evapora fàcilment a l'atmosfera[4]. Hi ha diferents mètodes d'obtenció dels VOCs depenent de la matriu on es troben, ja sigui sòlida, líquida o gasosa. S'han desenvolupat moltes tècniques

de captació de VOCs adaptades a la matriu on es troben el analits, i que permeten assolir resultats molt fiables. Aquest estudi es centra en la mesura dels VOCs en una matriu aquosa, concretament, en aigua envasada.

L'olor

L'olor és una de les quatre propietats organolèptiques juntament amb el gust, el color i la textura. La percepció de l'olor es troba en les fosses nasals, i és funció de la interacció dels compostos que la generen i els receptors olfactius. Aquesta interacció amb els receptors depèn de la intensitat (concentració del compost), temperatura, temps d'exposició i en alguns casos, de la presència d'additius que augmentarien la sensibilitat dels receptors (glutamil, inosinat, guanilat, etc).

L'olfacte

El mecanisme pel qual les molècules arriben al nas es basa en dos fenòmens: l'evaporació i la difusió.

- ***Evaporació***: quan augmenta la temperatura o disminueix la pressió, les molècules volàtils tendeixen a evaporar-se; és a dir, les molècules, que en l'aigua estan en estat líquid, passen a vapor.
- ***Difusió***: les molècules que estaven en estat líquid ara estan en forma de vapor, això fa que aparegui una concentració de substàncies que abans no existia. D'aquesta manera es crea una elevada concentració al voltant de la font on s'ha generat, i per eliminar aquest gradient de concentració, les molècules es difonen per tot el medi, fins arribar al nas.

El nas és l'òrgan per on entra i surt l'aire que es respira. També es pot respirar mitjançant la boca, doncs al fons d'aquesta hi ha un canal que es comunica amb els conductes nasals, efecte retronasal (*figura 1.1(a)*). Per aquest motiu, no només es té la capacitat d'olorar pel nas, sinó que a través de la cavitat bucal també es poden percebre olors, ja siguin compostos volàtils o microgotes transportades fins els receptors de l'olfacte.

En la part superior d'aquests conductes, entre els ulls, es localitza l'epiteli sensitiu, que consisteix en un conjunt de cilis banyats dintre d'una mucosa on es mouen. Els cilis (*figura 1.1(b)*) formen els extrems de les cèl·lules olfactives, les quals estan connectades per fibres als glomèruls que formen el bulb olfactiu. De l'altre extrem dels glomèruls surten les cèl·lules mitrals d'on emergeixen les terminals nervioses que condueixen al cervell. Els biòlegs d'Estats Units Richard Axel i Linda B. Buck (Nobels en Medicina i Fisiologia l'any 2004) han descobert els fonaments genètics del sentit de l'olfacte. Han revelat que l'olfacte es basa en aproximadament 10000 gens (un 3% del genoma humà). Cada gen és responsable de fabricar un receptor diferent de l'olor; és a dir, una proteïna situada a la membrana externa de les cèl·lules nasals que només s'activa en presència de certes molècules.

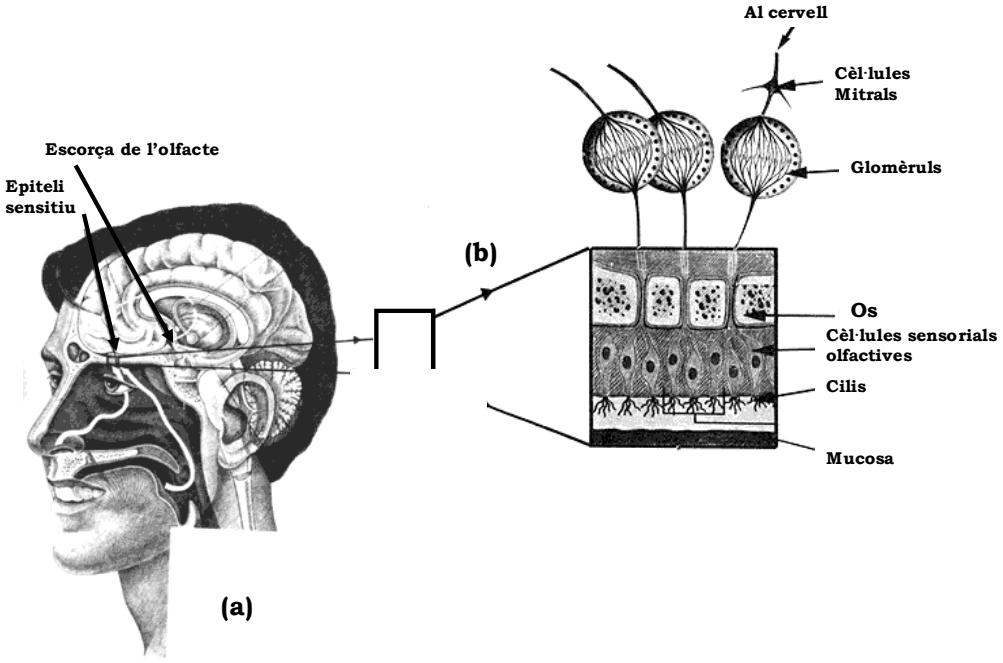


Fig. 1.1 (a) Esquema de l'aparell olfactiu i (b) Ampliació de l'epiteli sensitiu

Cada receptor respon a molècules diferents i cada cèl·lula de l'epiteli nasal conté solament un tipus de receptor dels mil existents (totes les cèl·lules tenen els mil gens, però només un activat). Les cèl·lules que tenen el mateix receptor, es trobin on es trobin del nas, envien els senyals al mateix glomèrul, o àrea cerebral especialitzada en l'olfacte. Hi ha al voltant de 2000 glomèruls en el cervell; 2 per cada tipus de receptor. Si una olor, per exemple, "olor a florit" activa 100 receptors diferents en el nas, en el cervell s'activaran els 200 glomèruls corresponents. La informació no es difumina ni barreja des de el viatge del nas al còrtex cerebral. I aquesta combinació exacte dels 200 glomèruls passarà a ser l'"olor a florit" en el cervell. Les diverses combinacions de receptors activats permeten diferenciar al voltant de 10.000 olors complexes.

Mètodes per a la determinació de llindars d'olor

En moltes ocasions convé saber la concentració a partir de la qual una olor pot ser detectada per l'olfacte humà. Les proves de llindar d'olor tenen com a objectiu establir una concentració mínima per la qual una olor pot ser percebuda, és l'anomenat en anglès *odour treshold concentarcion* (OTC), o sí s'expressa en funció de les seves dilucions, el *treshold odour number* (TON). La forma d'establir els índex de dilució d'olor i de gust venen descrits a la norma UNE-EN 1622[5] així com en el *Standard Methods for the examination of Water ans Wastewater* (2150 B: *Threshold Odor Test* i 2160 *Flavor Threshold Tes*t)[6]. Per aconseguir aquests valors de concentració, l'olor pot ser avaluat per persones o instruments.

Nas humà

Els mètodes basats en l'olfacte humà per determinar el llindar d'olor d'un compost tenen el punt feble en que l'olfacte és un sistema de detecció subjectiu; varia d'una persona a una altra. L'exactitud i precisió dels resultats obtinguts depèn principalment d'una

selecció encertada de les persones que integren el panell. Els llindars d'olors es poden determinar en matrius de moltes naturaleses diferents, però les més comunes són l'aire i l'aigua.

Aigua
Per determinar el llindar d'olor en aigua s'estableix un equip de panelistes experts que aniran rebaixant la concertació de l'analit fins establir la mínima concentració a que es detecta l'olor en l'aigua. Les proves per determinar el OTC estan perfectament descrites, i s'han d'acompanyar d'un tractament de dades estadístic, especificant clarament paràmetres tan importants com el tipus d'aigua utilitzat per les dilucions i la temperatura en que s'ha realitzat el test[6].

Aire
Per dur a terme una anàlisi olfactomètrica es requereix un olfactòmetre, que és un aparell que permet obtenir dilucions conegudes de la mostra mitjançant un gas inodor. Aquest olfactòmetre ha de ser capaç de diluir la mostra en l'interval de 10-1000. El mètode normal de treball consisteix en fixar un llindar d'olor, és a dir, la concentració d'una substància o barreja de substàncies que la meitat dels panelistes poden distingir d'una mostra de gas inodor. Aquest llindar d'olor està associat al llindar de detecció, no al d'identificació. A partir del tractament estadístic de les respostes obtingudes es determina el llindar d'olor, ja sigui de manera dinàmica o estàtica[7].

Nas electrònic
La tècnica del "nas electrònic o artificial" es situa en un punt entremig entre la olfactometria i les tècniques instrumentals emprades habitualment en la determinació de substàncies amb mala olor. Sol ser una tècnica complementària a les tècniques analítiques i s'utilitza des de l'analítica de vins[8] fins olors d'aigües residuals[9]. Basant-se en l'estudi sobre la resposta química dels receptors de l'epiteli olfactiu i de com el cervell es capaç d'identificar una olor a partir de la interpretació del conjunt de senyals que rep d'aquest receptors, a la dècada dels 80 s'inicià el desenvolupament de sistemes artificials que pretenen reproduir el funcionament del sentit de l'olfacte[7]. Els nassos electrònics consten d'una sèrie de sensors electroquímics no específics acoblats a un mòdul d'anàlisi, que elabora un determinat perfil d'olor en funció de les respostes relatives dels diferents sensors. Posteriorment, l'aplicació de la quimiometria als perfils d'olor obtinguts per diferents mostres permet comparar-les entre si[9].

1.1.3 Classificació i origen de les olors en l'aigua envasada

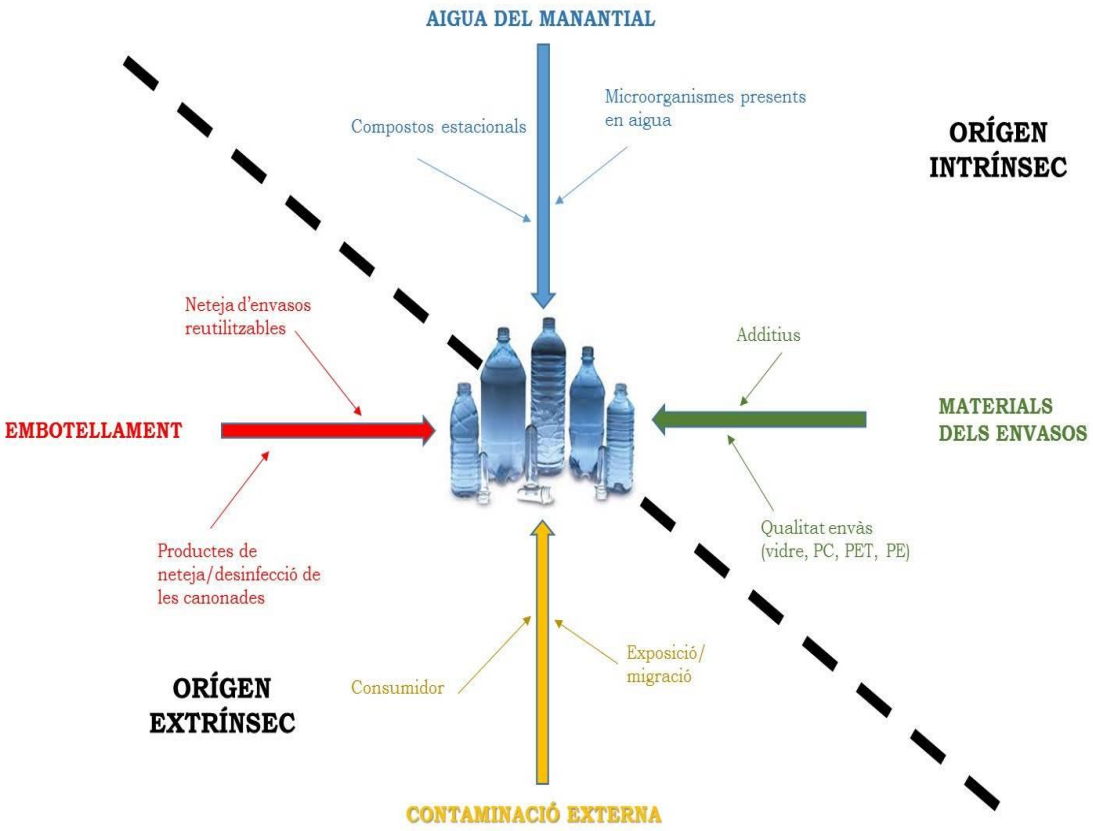
Els compostos que són susceptibles de generar olor i gust a l'aigua poden tenir naturaleses, característiques i orígens molt diversos. Per facilitar l'organització dels compostos trobats en aquest estudi s'ha fet una classificació prèvia agrupant les olors segons els seu origen:

- ***Origen intrínsec***:
    - Compostos amb origen en la mateixa aigua, és a dir, analits que es trobin dintre de la mateixa aigua, ja sigui de forma natural, o bé perquè alguns microorganismes de l'aigua l'han generat. També s'inclou en aquest

apartat els compostos que es puguin arrossegar del llot que es forma en les canonades que la recullen.
    - Analits que provinguin dels materials de l'envàs, ja sigui per la migració directe dels components que formen el material, o bé per la migració dels additius afegits per millorar les característiques d'aquests materials.

- ***Origen extrínsec***: es consideraran olors d'origen extrínsec aquelles que siguin generades per compostos que no provinguin del sistema indicat abans (és a dir, que no formin part ni de l'aigua ni de l'envàs).
    - Molècules que penetren l'envàs via difusió i queden retingudes en l'aigua. Un exemple per il·lustrar-ho és el cas de deixar una ampolla d'aigua al costat d'una olor intensa (combustibles, productes de neteja, etc.) i que aquesta olor travessi l'envàs.
    - Compostos que es troben dins l'aigua provinents d'una contaminació externa. Com a contaminació externa s'entén tot allò que ha estat introduït dins l'ampolla, normalment pel consumidor i d'una forma extraordinària i/o puntual un cop l'ampolla ha sortit de l'embotelladora. Serien les olors amb un ventall més ampli de compostos, i com serien olors fortuïtes, serien dificils de preveure i d'evitar.

En l'esquema de la *figura 1.2* es resumeix de manera visual la classificació que s'acaba d'esmentar, i en la qual es basarà l'organització d'aquest estudi.



Ro *Fig.1.2 Esquema resum de les possibles fonts susceptibles d'aportar olor a l'aigua envasada*

Existeixen molts bancs de dades en formats de llistes, rodes, taules, etc. que correlacionen les olors, l'analit que les genera i el seu possible origen. La majoria d'aquests llistats provenen de la indústria alimentària i de la perfumeria. En les *figures 1.3*[10] *i 1.4*[11] es poden veure alguns models de rodes del món de l'aigua: la primera es centra només en l'olor mentre la segona inclou el gust. La *taula 1.1*[12] mostra l'exemple d'una taula on relaciona el gust o l'olor típics d'aigües amb l'analit que el genera, i la *taula 1.2*[10] també relaciona l'olor i el compost, però a més incorpora la possible causa de la seva presència.

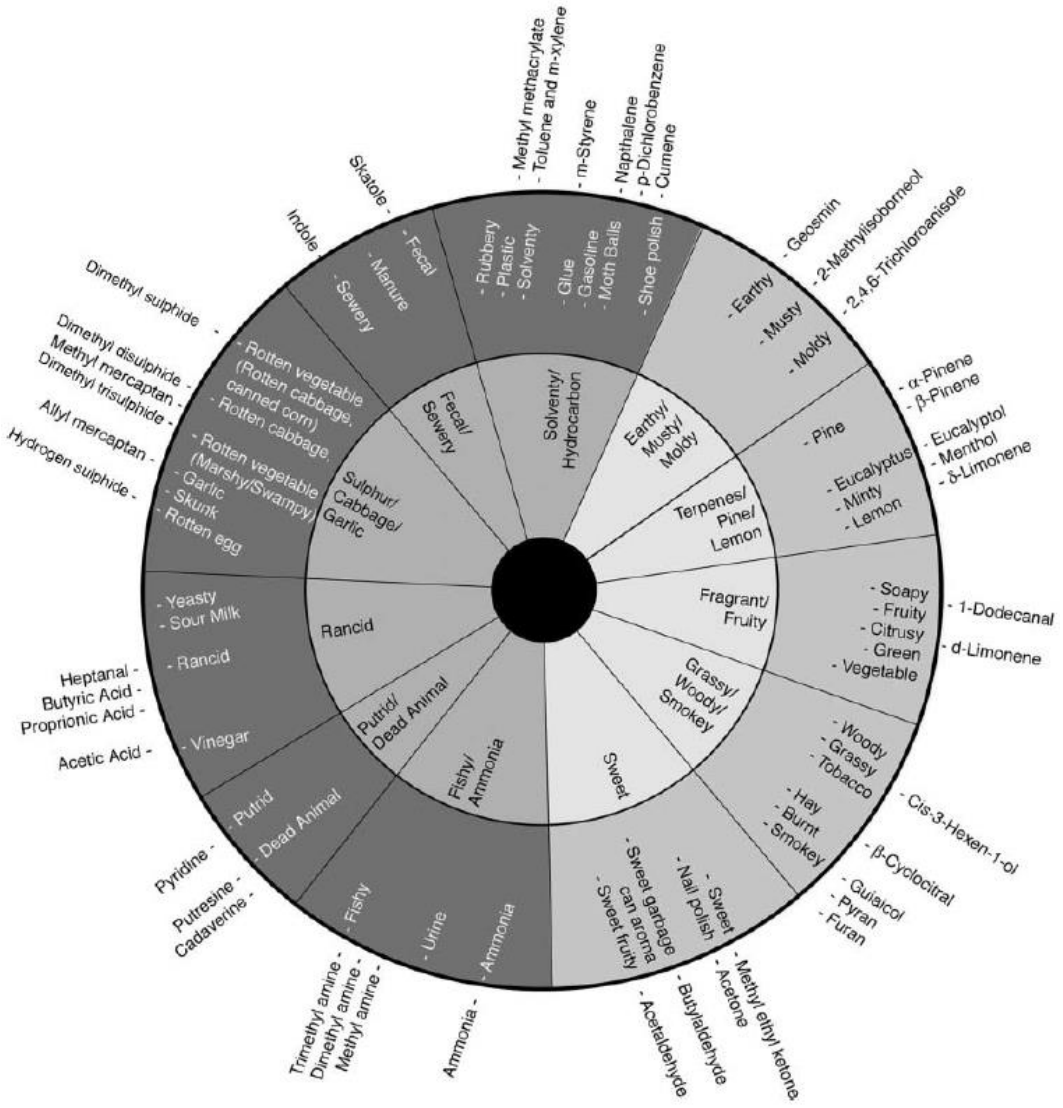


Fig.1.3 Roda on es relaciona el tipus d'olor amb el compost químic que el genera

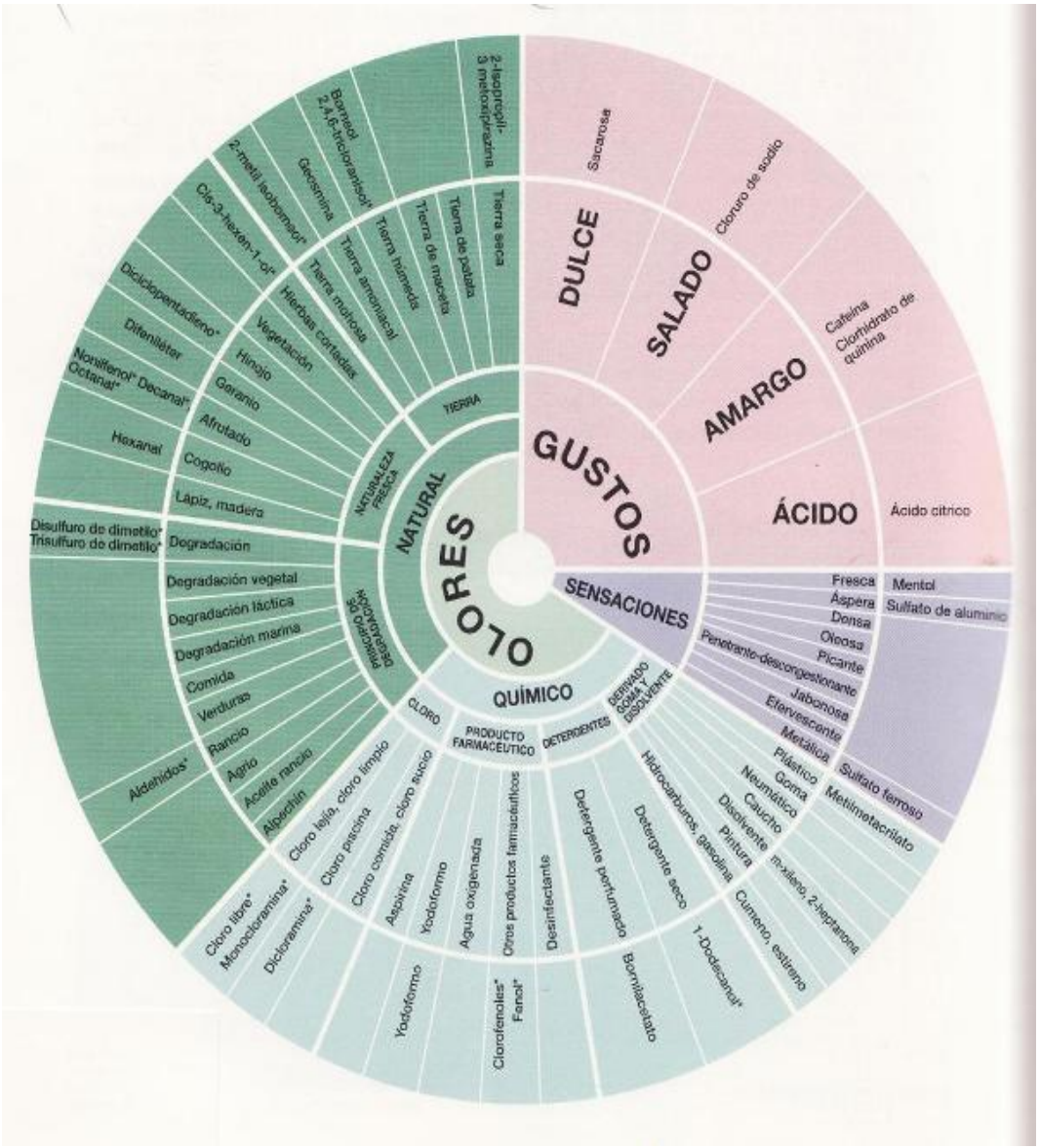


Fig.1.4 Roda on es relaciona l'olor i el gust amb la molècula química que la genera

GUST / OLOR	COMPOST
amarg	quinina
terra	geosmina
florit	2-metilisoborneol
florit	2,4,6-tricloroanisol
fong	1-octen-3-ona
gerani	2-etoxiheha-3,5-diene
violeta	β-ionona
herba	coumarin

cogombre	2,6- nonadienal
picant	clove, eugenol
cítric	decanal
ceba	isopropilmercaptan
poma verda	hexanal
peix	trimetilamina
petroli	1,3-pentadiene
plastificant	dioctilftalat
medicinal	4-metil-2,6-di-t-butilfenol
clor	2,4-diclorofenol
sofre	sulfur de sodi
ranci	trans-2,4-decadienal
patata	2-isopropil-3-metoxipirazina
sabó	lauril sulfat
putrefacte	skatol
podrit	sulfur de dimetil

Taula 1.1 Llista d'olors i compostos en el context d'aigua de beguda

OLOR	**COMPOST**	**ORIGEN**
Terra	Geosmina	Actinomicets, Cianobacteris
Florit	2-metilisoborneol	Actinomicets, Cianobacteris
Humit, florit	2-isopropil-3-metoxipirazina	Actinomicets
Fusta, terra	Cadin-4-ene-1-ol	Actinomicets
Florit, TCP	Cloroanisols	Metilació del clorofenol
Cogombre	Trans-2 i cis-6-nonadienal	Algues verdes
Fruita, aromàtic	Aldehids (C7 i per sota)	Ozonització
Putrefacció	desconegut	Algues o plantes en putrefacció
Peix	n-hexanal, n-heptanal	Algues verdes
Oli de fetge de bacallà	Decadienal	Algues verdes
Peix	Hepta- i decadienals	*Dinobryon (*algues)
Sofre pudent	Mercaptans	Descomposició cianobacteris
Peix, pantà	*Pseudomonas sp.*	Polisulfurs de dimetil
Ous podrits	Sulfur d'hidrogen	Bactèries sulfato reductores

Peix, herba	desconegut	Algues verdes
Piscina	Aldehids de baix pm	Cloració d'amino àcids
Orina de gat	desconegut	Diòxid de clor
Medicinal, TCP	Clorofenols	Cloració dels fenols
Medicinal	Trihalometans iodats	Cloroaminació
Plàstic	Antioxidants fenòlics	Canonades de polietilè
Clor	Clor lliure	Desinfecció de l'aigua
Piscina	Dicloroamina	Desinfecció de l'aigua.

Taula 1.2 Exemple d'una llista on es correlaciona olor, compost que el genera i possible font d'origen en el marc d'aigua de beguda

Hi ha moltes fonts d'informació a Internet, provinents principalment de la indústria alimentària i perfumista que defineixen la olor d'un analit. Tot seguit es recullen alguns exemples de les webs més importants i significatives (*figura 1.5*) on es dona informació sobre els llindars d'olor en diferents matrius, detallades definicions de la seva olor i a on es poden trobar aquest compostos (webs actives a data de 20 d'octubre 2015).

www.odour.org.uk	www.flavornet.com
www.leffingwell.com	www.vcf-online.nl

Fig. 1.5 Exemple de webs que relacionen l'olor amb els compostos químics.

1.2 OLORS INTRÍNSEQUES EN L'AIGUA I L'ENVÀS

1.2.1 Compostos provinents de la pròpia aigua

A continuació s'indiquen les característiques dels compostos considerats com a responsables de les olors intrínseques en l'aigua, generades per analits que provenen de la mateixa aigua.

1.2.1.1 Olor a "terra mullada/florit"

D'acord amb la bibliografia, els compostos susceptibles de generar l'olor qualificada com a "terra mullada/florit" que s'han estudiat en aquest treball són els següents:

Geosmina
2-metilisoborneol (MIB)
Pirazines

a) Geosmina

La geosmina (trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol, CAS: 19700-21-1) és una substància que fa olor a terra mullada, descoberta a l'any 1964 per Gerber i Lechevalier[13]. És una molècula amb un grup funcional alcohol i dos ciclohexans units per un lateral de l'hexà, tal i com mostra la *figura 1.6.* "Geosmina" prové del grec, on *ge* significa terra i *osme* olor.

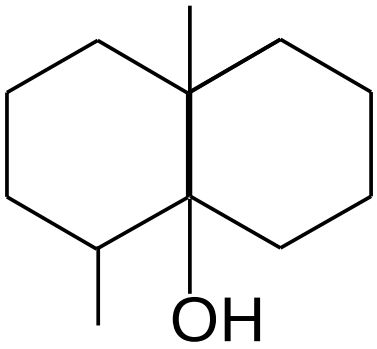


Fig. 1.6 Estructura de la geosmina

Es produïda per diferents microorganismes, on destaquen els actinomicets (per exemple *Streptomyces*), cianobacteris (per exemple *Oscillatoria, Lyngbya, Simploca* i *Anabaena*) i algunes espècies d'algues. Molts dels actinomicets on la geosmina fou aïllada són dels tipus *Streptomyces*, tot i que també s'han trobat en tipus com *Nocardia*, *Micromonospora* i *Microbispora*. Aquest metabòlit (a l'igual que el 2-metilisoborneol (MIB)), pot ser generat en la font de l'aigua i no ser destruït en els processos de tractament abans de la distribució en xarxa, tot i que si l'aigua es tractada amb un àcid fort, passa a ser un compost inodor anomenat *argosmine* (*argos*, del grec, inactiu).

També pot ser generada com a resultat del creixement d'actinomicets dintre d'una matriu de microorganismes; poden crèixer a les parets de les canonades, en sediments o altres dipòsits dintre del sistema de distribució. Els seu llindar d'olor és de 3,8 ng/L[14].

Aquest llindar de concentració tan baix fa que els mètodes usuals de detecció i quantificació a nivells de ng/L necessitin grans volums de mostra (de 100 a 1000 mL) i intensos procediments de concentració com l'extracció líquid-líquid [15], o equipaments com el *closed loop stripping analysis* (CLSA)[6,16], extracció i destil·lació simultània (SDE) [17,18], purge and trap (P&T)[19] o *solid phase microextracion* (SPME) [20].

b) 2-metilisoborneol (MIB)

El 2-metilisoborneol (MIB, CAS: 2371-42-8) és un compost que genera olor a humit, i fou identificat per Medsker *et al*. al 1968[21] i, independentment, per Rosen *et al*. al 1970[22]. El seu grup funcional és l'alcohol i està format per dos ciclopentans units tal i com mostra la *figura 1.7*. Tant la geosmina com el 2-metilisoborneol (MIB) són alcohols terciaris d'una cadena ciclada saturada, i solen resistir als tractaments de les plantes potabilitzadores del tipus carbó activat, clor, cloramines o permanganat potàssic. No se li coneixen tants orígens com a la geosmina; però en destaquen l'actinomicet *Lyngbya*[23] i oscillatoria sp.3[24]. El seu interval de llindar d'olor és de 15 ng/µL[14]. Aquests llindars de percepció tan baixos fa que l'home sigui capaç de detectar aquests metabòlits a concentracions molt baixes.

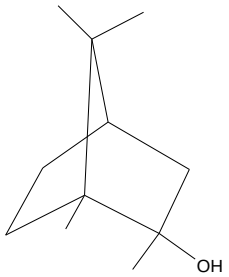


Fig.1.7 Estructura del 2-metilisoborneol

Juntament amb la geosmina, és un dels compostos majoritaris culpables dels casos d'olor en aigües superficials a les èpoques més caloroses. El seu baix llindar de percepció sumat a les elevades concentracions en que es troba, fan que la seva presència afecti notablement les qualitats organolèptiques de l'aigua de beguda. Les elevades concentracions de MIB es donen durant la primavera i l'estiu, estacions on s'assoleixen temperatures elevades en l'aigua i que gaudeixen d'una climatologia sense variacions brusques. Les tècniques emprades per l'extracció del MIB per un posterior anàlisis són les mateixes que les aplicades a la geosmina.

c) Pirazines

Les pirazines estan formades per un anell de benzè, on els carbonis 1 i 4 estan substituïts per un nitrogen. Depenent dels substituents dels anells, es generen diferents tipus de pirazines (*figura 1.8*). Hi ha pirazines on els seus substituents només són àtoms d'hidrogen i carboni (R= C_nH_m); són les anomenades alquilpirazines.

Les pirazines s'han trobat en gran nombre de menjars i altres productes naturals, moltes són generades per reaccions de Maillard via degradació Strecker quan els aliments són escalfats, però d'altres són produïdes per microorganismes com S*accharomyces Cerevisiae* en cervesa i vi. Aquests compostos són en part responsables d'olors agradables com carn rostida, cafè, cacau i cereals[25].

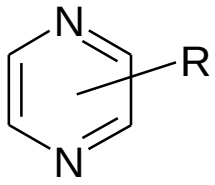


Fig. 1.8 Estructura d'una pirazina substituïda

Les pirazines que tenen un oxigen i tot seguit grups metil ($R=OC_nH_m$), s'anomenen alcoxipirazines i s'acostumen a trobar en vegetals com pèsols, pebre, patates, remolatxa i raïm. Aquests compostos que generen olors a terra mullada o florit són considerats contaminants en aigua, llet i altres líquids, essent produïts majoritàriament per *Actinomyces spp*[26]. Les pirazines que tenen unit als anells ambdós grups (alcoxi i metil) i el grup alcoxi és un metoxi, s'anomenen alquilmetoxipirazines, de les que hi ha diverses fonts d'origen, una d'elles són les mixobactèries com la *Chondromyces crocatus*[27]. Un altre dels possibles orígens és que provinguin d'una reacció entre aminoàcids, tal i com mostra la *figura 1.9.*

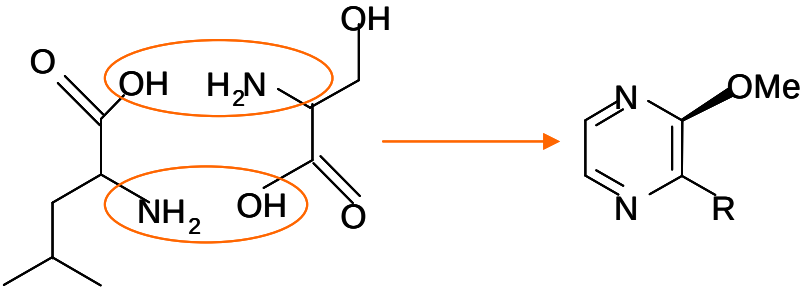


Fig. 1.9 Esquema de la possible síntesi d'una alquilalcoxipirazina a partir de dos aminoàcids

Els llindars d'olor de les alquilmetoxipirazines depenen molt dels substituents que estiguin units a l'anell i de la seva posició, tal i com es mostra en l'exemple de la *figura 1.10* i la *taula 1.3*[14,28,29].

R1	LLINDAR D'OLOR EN AIGUA
Isobutil	2 ng/L
Secbutil	1 ng/L
Isopropil	2 ng/L

Taula1.3 Llindar d'olor depenent de la posició de R_1

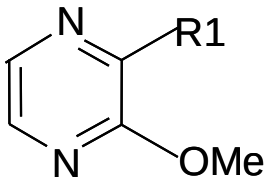


Fig. 1.10 Estructura d'una alquilmetoxipirazina

Una altra circumstància que afecta al llindar d'olor és la quiralitat de la molècula[30]. S'han estudiat moltes tècniques d'extracció per alquilmetoxipirazines, les millors recuperacions s'han obtingut quan s'han aplicat les tècniques de CLSA, SPME[27,31,32], LLE i SDE[33].

1.2.1.2 Olor a podrit

Aquesta olor s'inclou dins del grup de compostos d'origen intrínsec, essent els derivats metilats de sofre i de seleni els principals compostos detectats en aquest estudi susceptibles de causar aquest tipus d'olor. Els microorganismes de la mateixa aigua serien els qui originen els metabòlits que produeixen aquesta olor a través de bacteris sulforeductors (SRB). L'esquema d'aquesta evolució es pot veure en la *figura 1.11*.

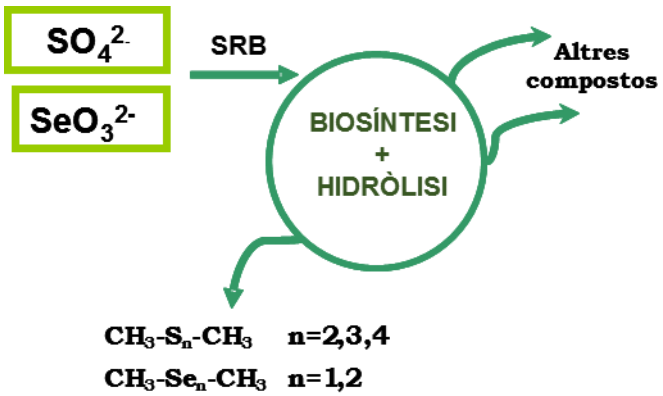


Fig. 1.11 Model conceptual proposat per a la síntesi dels derivats de sofre i seleni

a) Derivats de sofre

El sofre va ser classificat per primer cop com a element al 1777 per Antoine Lavoisier. S'estima que és el novè element més abundant en l'univers. En la forma de sulfurs, sulfats i sofre elemental, l'element constitueix aproximadament un 0,03% de l'escorça terrestre. Els estats d'oxidació del sofre són -2 (S^{2-} , sulfur), +4 (SO_3^{2-}, sulfit) i +6 (SO_4^2, sulfat). Aquest àtom forma part de diferents tipus de compostos inorgànics i orgànics. Els derivats de sofre orgànics que es veuran en aquest treball estan formats per grups metil units a una cadena d'àtoms de sofre, tal i com mostra la *figura 1.12*.

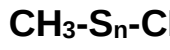


Fig. 1.12 Estructura dels derivats de sofre

En medi marí, la producció de sulfur de dimetil es deguda a una descomposició enzimàtica del dimetilsulfoniopropionat, que és un compost de sulfoni que serveix com a osmoprotector en una varietat d'algues. La bibliografia sobre els sulfurs metilats en aigua marítima és molt àmplia, en canvi és molt limitada en altres tipus d'aigua. La recerca dels compostos sulfur de dimetil, disulfur de dimetil i trisulfur de dimetil amb extracció per CLSA i acoblament GC-MS s'ha fet en aigües del Llac de Galilee a Síria, en una floració originada pels dinoflagel·lats *Peridinium gatunense*[34].

També va ser detectat en aigua tractada en la xarxa de distribució d'alguns residents de Perth (Austràlia) on el compost majoritari detectat amb extracció per CLSA i acoblament GC-MS fou el trisulfur de dimetil. Es van analitzar microbiològicament les aigües de

distribució, i no es va aïllar cap bacteri capaç de generar el trisulfur de dimetil; això suggereix que la generació de sulfurs metilats pot tenir un origen diferent al microbiològic[35].

La *figura 1.13* mostra una possible seqüència per generar el trisulfur de dimetil proposada per Wajon[36].

$$CH_3I + Na_2S_2O_3 \rightarrow CH_3S_2O_3Na + NaI$$

$$2\ CH_3S_2O_3Na + Na_2S \rightarrow CH_3S_3CH_3 + 2\ Na_2SO_3$$

$$2\ CH_3SSO_3Na + Na_2S_2O_3 + Cl_2 + 2\ H_2O \rightarrow CH_3S_3CH_3 + 2\ NaHSO_4 + 2\ HI$$

Fig. 1.13 Possible seqüencia de formació del trisulfur de dimetil

Pel que fa a l'opció microbiològica, s'ha descrit la formació de dimetiloligosulfurs per metilació de polisulfits inorgànics[37] (*figura 1.14)*. Els llindars d'olor[38,39] d'aquest compost es mostren en la *taula 1.4.*

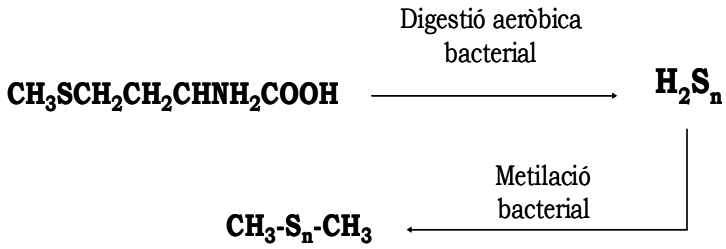


Fig. 1.14 Possible formació del derivats metilats del sofre mitjançant bactèries

COMPOSTOS	LLINDARS D'OLOR
Disulfur de dimetil	0,16-12 µg/L
Trisulfur de dimetil	5-10 ng/L

Taula 1.4 Llindar d'olor dels derivats de sofre

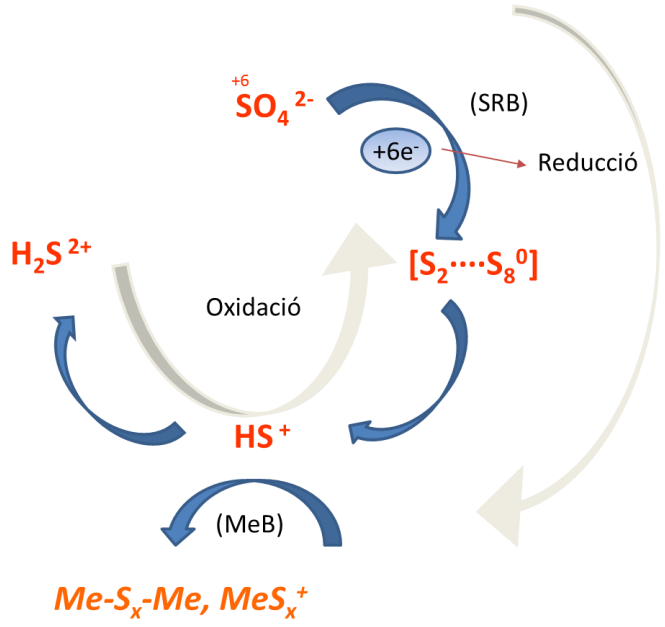


Fig. 1.15 Formació proposada del derivats metilats del sofre mitjançant bacteris

Finalment, també es proposa el següent cicle simplificat del sofre, basat en les mostres analitzades al llarg de tot aquest estudi (*figura 1.15*).

D'aquest esquema proposat cal destacar que fins ara sempre s'ha parlat de la reducció del sofre per arribar als compostos metilats que generarien la mala olor, però arrel d'unes mostres on es va trobar S_8, també es pot plantejar el cicle a la inversa, on el sofre pot arribar a reduir-se.

b) Derivats de seleni

El seleni és un element inorgànic present en les terres i aigües subterrànies. És un element essencial pels animals, però pot ser extremadament tòxic si s'ingereix en grans quantitats. Algunes plantes i microorganismes poden transformar les espècies inorgàniques en espècies volàtils. Aquesta activitat biològica és important en el cicle global del seleni i és un pas important en la reducció de la toxicitat del seleni inorgànic en terres, atès que els compostos orgànics volàtils que escapen des del sòl són molt menys tòxics que les espècies inorgàniques de seleni[40]. Molts articles s'orienten cap a l'estudi de la biodegradació del Se^0 degut a que és una manera ecològica d'eliminar aquest compost en llocs on es troba en concentracions perilloses.

El seleni i el sofre existeixen a la natura en diferents estats d'oxidació. En l'aigua i terres, les formes més majoritàries són el selenit (SeO_3^{2-}) amb estat d'oxidació IV i el selenat (SeO_4^{2-}) amb estat d'oxidació VI. Aquests compostos poden ser transformats a compostos volàtils com a derivats de seleni representants en la *figura 1.16*, on el seleni té un estat d'oxidació -2. En les aigües naturals, la majoria de seleni es troba com a Se (VI), i caldria un pH de 2,2 (possible en desaigües de mines) per trobar també Se (IV)[41].

Les estructures dels compostos detectats en aquest estudi es mostren en la *figura 1.16*, on *n* pot ser 1, 2 i 3.
El selenur de dimetil és el compost orgànic més volàtil produït pels microorganismes[42,43].

$$CH_3\text{-}Se_n\text{-}CH_3$$

Fig. 1.16 Estructura del derivats de seleni

Tot i que encara no s'han establerts llindars de percepció pels derivats de seleni, es coneixen les seves pressions de vapors: 0,38 kPa i 32 kPa pel diselenur de dimetil i selenur de dimetil respectivament[44].

b.1 Transformació del seleni

Microorganismes (fungi i bacteris) i plantes són els organismes predominants identificats com a metilants del Se en terres i sediments[42,43,45]. Recentment, han estat identificades espècies d'algues marines[46]. A continuació es presenten els mecanismes proposats per a la metilació del seleni en el cas de microorganismes i algues.

b.1.1) Microorganismes

Sota condicions aeròbiques, moltes espècies tenen la capacitat de biosintetitzar selenur de dimetil, tot i que alguns autors han dit que no s'ha pogut detectar metilació bacteriana[45]. Algunes investigacions han desenvolupat mecanismes molt detallats per

entendre la biometilació i transformació del seleni. Al 1945, Challenger va proposar una mecanisme (*figura 1.17*) que involucrava 4 passos on el seleni es metilat i reduït fins a selenur de dimetil[47].

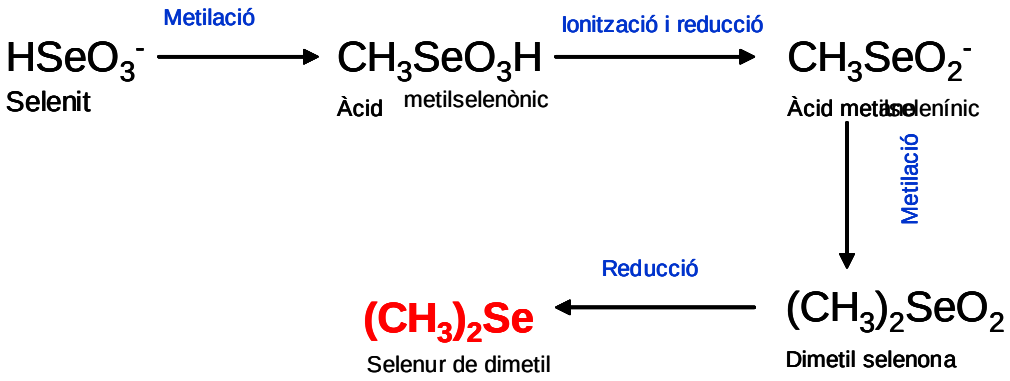


Fig. 1.17 Mecanisme per la generació de selenur de dimetil

Però aquest mecanisme no justificava la generació de diselenur de dimetil, que ha estat detectat per diversos estudis[48,49] ni tampoc s'ha detectat cap dels productes intermedis proposats en el mecanisme. En canvi, s'ha aïllat la dimetilselenona. Més recentment, Reamer and Zoller[48] van proposar el mecanisme de la *figura 1.18*, fonamentant-se en el fet de que s'havia detectat selenur de dimetil, diselenur de dimetil i dimetil selenona.

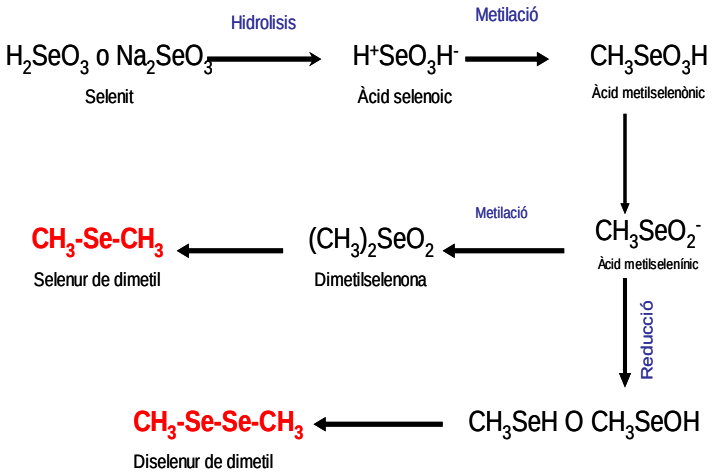


Fig. 1.18 Mecanisme per la generació de selenur de dimetil i diselenur de dimetil

Doran[50] va proposar que la metilació del Se inorgànic requeria, en primer lloc, la reducció del selenit a Se^0 (*figura 1.19*), continuant amb reducció de seleni que serà posteriorment metilat fins a selenur de dimetil.

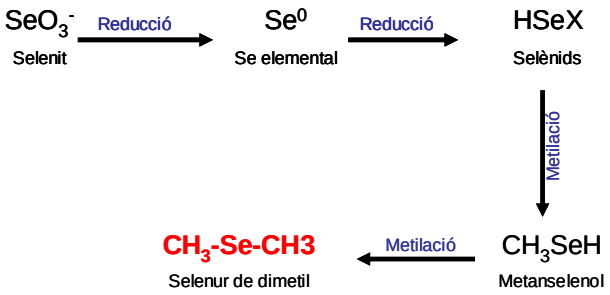


Fig. 1.19 Esquema del mecanisme proposat per la generació del selenur de dimetil

Aquest mecanisme es veu recolzat per l'estudi dels factors que afecten la volatilització del diselenur de dimetil mitjançant el bacteri *Enterbacter cloacae,* atès que es va partir de selenit per obtenir dimetilseleni i es va detectar Se^0 [51]. En l'esmentat estudi es troben les condicions òptimes per la generació de selenur de dimetil: 35 ºC, pH= 6,5, concentració de selenit de 10 µM i conductivitat de 11 dSm^{-1}.

Un altre cicle del seleni que justificaria la seva volatilització es presenta a continuació[52]. Es va fer un estudi de les aigües d'algunes clavegueres de Califòrnia doncs es van trobar elevats nivells de Se i es va voler estudiar la seva bioremediació. En el cicle proposat *(figura 1.20)* s'indiquen les formes insolubles del Se^0 i les solubles com a selenats i selenits.

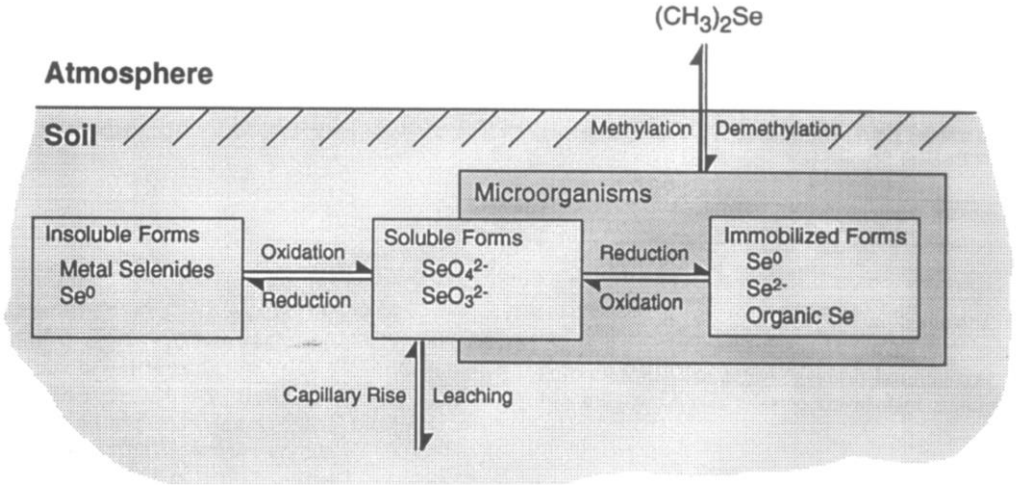


Fig. 1.20 Esquema del mecanisme proposat per la generació del selenur de dimetil

El fet que siguin insolubles els converteix en no aptes per a la ingesta biològica. El selenat és més soluble que el selenit i, per tant, pot ser lixiviat més fàcilment. La mobilització, conversió i transport d'aquest seleni pot ser deguda a les pluges i la climatologia[41].

Finalment, s'ha investigat la implicació de la tiopurina metiltransferasa bacterial en la metilació del seleni en aigua[53]. Segons aquest estudi, els bacteris capaços de metilar el seleni pertanyen a dos grans grups: els proteobacteris (*Enterobacter cloacae, Aeromonas sp., Pseudonomas sp., Rhodospirillum i Rhodocylcus*) i les *Cytophagales* (Flavobacteries). Ho fan a partir dels oxoanions de seleni o de les formes orgàniques (selenocistina, selenocisteina i selenometionina) i generen majoritàriament selenur de dimetil, i en menys proporció, diselenur de dimetil. I tot i que encara que la genètica i l'enzimologia de la metilació del seleni no estan del tot descrites ni compreses, l'estudi es va centrar en l'observació de com el gen de la tiopurina metiltransferasa bacterial (aïllat del *Pseudomonas syringae pv*. Pisi) estava involucrat, obtenint resultats positius.

b.1.2) Algues

Com ja s'ha esmentat en la introducció, les algues mereixen una menció especial, atès que són capaces de generar selenurs metilats. La volatilització del seleni pot seguir el mateix camí biològic que les molècules de sulfur[54], ja que quan les algues marines són

exposades a elevades concentracions (no tòxiques) de seleni, tenen tendència a substituir el Se pel S en la biosíntesi de molècules orgàniques.
Un altre exemple de la síntesi de compostos metilats derivats de seleni a través d'algues és la produïda per la microalga *Chlorella sp*., que metabolitza selenur de dimetil a partir de selenat, selenit o selenometionina, sent el primer el que més concentració de compostos volàtils genera[55]. En la *figura 1.21* es presenta el mecanisme proposat per aquests autors. Cal destacar que en aquest estudi es va demostrar que la producció de selenur de dimetil augmentava molt quan les algues eren privades de nutrients minerals durant 24h. En aquest estudi també s'observa com Se i S comparteixen el mateix cicle, doncs a més d'afegir sulfat en excés, es deixa de sintetitzat selenur de dimetil.

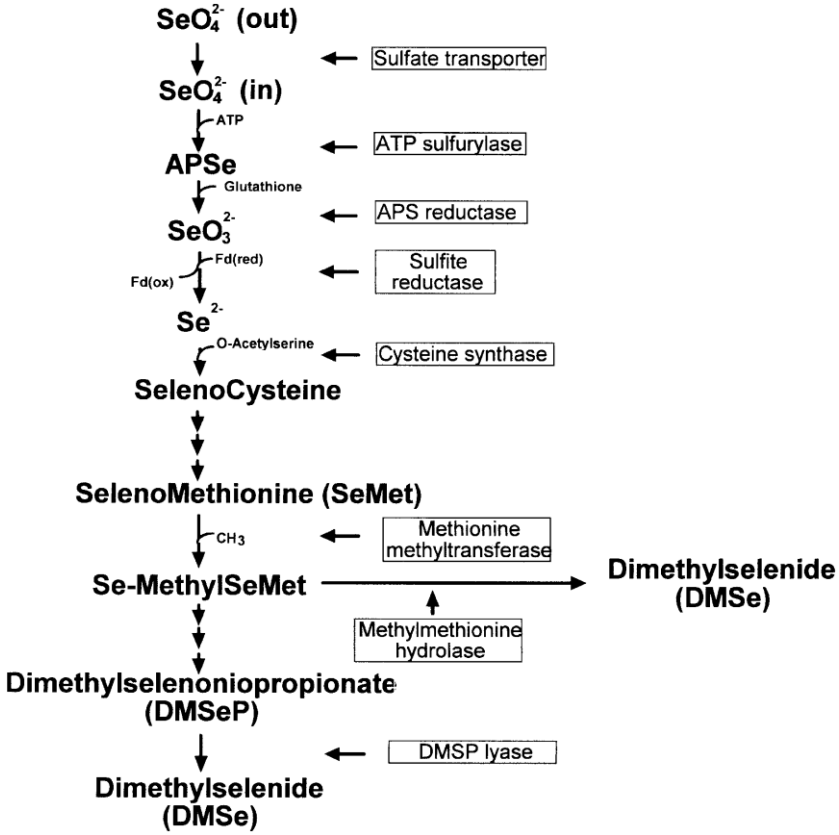


Fig. 1.21 Esquema del mecanisme proposat per la generació del selenur de dimetil

b.1.3) Radiació ultraviolada (UV)

Tenint en compte que l'aigua d'una font està en contacte amb el sòl, sempre s'ha suposat que la generació d'aquests compostos volàtils es deguda a l'acció d'algun microorganisme, però s'han realitzat uns experiments on s'ha creat un medi sense cap tipus de microorganismes en el laboratori, i s'ha comprovat la generació de selenur de dimetil i selenur de dietil per l'efecte de la radiació UV[56]. El medi era aigua desionitzada on es van afegir sals de selenit i selenat i es van variar les concentracions d'àcids fòrmic, acètic propionic i malonic i HNO_3, $NaNO_3$ i $NaNO_2$. Les reaccions proposades són la generació de radicals hidrogen i carboxils a partir de l'àcid fòrmic i la llum UV. Aquests radicals, en medi aquós, poden reduir el seleni (Se^{4+}) a seleni elemental (Se^0), SeH_2 o selenur metilat, depenent de la concentració de les altres espècies afegides.

1.2.2 Materials dels envasos

En l'apartat 1.1.3 s'ha definit les olors intrínseques com aquelles que provenen d'analits que es troben en la mateixa aigua o en l'envàs. En l'apartat 1.2.2 s'exposaran el compostos que podem provenir de l'envàs.

1.2.2.1 Envàs de vidre

El vidre és un material inorgànic format per una estructura amorfa d'òxid de silici (SiO_2). Es pot trobar a la natura o es pot sinteritzar a partir de sílice provinent de sorra, pedrenyal o quars, com seria en el cas de les ampolles d'aigua mineral. La seva síntesi s'aconsegueix escalfant a elevades temperatures (1500 ºC) una barreja que contingui majoritàriament SiO_2 i altres compostos com carbonat de sodi o carbonat de calci que li aportaran les propietats mecàniques característiques[57]. En calent se li dóna la forma desitjada (en les ampolles per premsat i bufat) i posteriorment es refreda ràpidament per evitar-ne la cristal·lització, és a dir, l'ordenació de les molècules de SiO_2 en l'espai[58] (*figura 1.22*). És un material dur, químicament inert i biològicament inactiu. El color l'aporten pigments barrejats amb el silici o bé serigrafies per la part externa de l'ampolla.

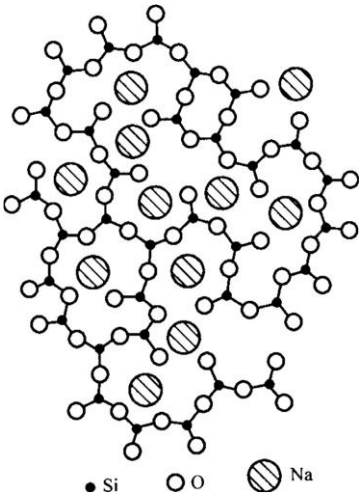


Fig. 1.22 Estructura d'un vidre de SiO_2 amb àtoms de Na incorporats

El vidre és un material de tradició i sinònim de qualitat utilitzat per envasar les aigües més cares, les ampolles del món de la restauració i moltes aigües carbòniques.

1.2.2.2 Envàs de plàstic

El plàstic és l'envàs més utilitzat per embotellar l'aigua domèstica. La paraula plàstic prové del grec *plastikos* que significa "modelable", ja que la majoria de plàstics es sintetitzen aplicant pressió i/o temperatura[59]. El material d'una ampolla d'aigua ha de ser completament inert vers l'aigua, d'escàs cost i lleuger; per tant, el vidre, que no compliria el requisit de lleugeresa, queda descartat, doncs el seu pes és massa elevat. Definitivament, l'opció triada per emmagatzemar i transportar l'aigua a les cases va ser el plàstic. De fet, els materials plàstics són un dels grans culpables de la proliferació de les aigües envasades[60]. Precisament aquest elevat augment del consum d'aigua envasada en plàstic ha fet créixer la preocupació sobre la difícil degradació d'aquests envasos, de manera que avui dia s'està insistint molt en el reciclatge dels envasos de

plàstic, fins i tot algunes marques espanyoles estan començant a fabricar ampolles d'aigua fabricades amb un percentatge de plàstic reciclat.

Fins fa relativament poc temps, els envasos de les ampolles d'aigua de plàstic eren de policlorur de vinil (PVC). Aquest material s'obté mitjançant la polimerització de clorur de vinil fabricat a partir de clor i de etilè. Amb el temps, es va poder comprovar que el PVC alliberava dioxines al ser incinerat. Avui dia és difícil trobar ampolles d'aigua d'aquest material a països del primer món.

Un plàstic és el polímer al qual s'han afegit altres compostos que li confereixen les característiques necessàries depenent del seu ús. En el cas d'una ampolla d'aigua mineral[61] aquests compostos afegits poden ser els colorants per acolorir algunes ampolles, els antioxidants, els lubricants, els lliscadors, etc. Tots aquests additius, junt amb els monòmers que conformen els polímers, s'han de tenir en compte com a possibles compostos que puguin migrar de l'envàs a l'aigua; o bé, que puguin alimentar els microorganismes presents en l'ampolla.

Els materials plàstics permesos per estar en contacte amb aliments (on s'inclou l'aigua) es troben recollits en una llista positiva dintre de la regulació nº 10/2011[62]. La regulació estableix que el total dels compostos migrats no pot sobrepassar 10 mg/ dm^2 de la superfície de l'envàs, i també estableix uns límits de migració específica (LME) definits per la toxicitat d'alguns dels compostos. Degut a aquests límits, s'han realitzat molts estudis avaluant la interacció dels envasos de l'aigua[63].

Un envàs de plàstic està constituït per:

- Materials polimèrics
- Additius
- Pigments i colorants

a) Materials polimèrics

Dins de l'ampolla s'ha de distingir dues parts, el cos i el tap. Les ampolles de mides domèstiques (de 0,33 a 5 L) estan majoritàriament fetes de polietilentereftalat (PET) i el tap de polietilè (PE). Pel que fa als bidons típics d'oficina o botiga, estan fets de policarbonat (PC).

a.1 Polietilentereftalat (PET)

L'estructura química del PET es pot veure en la *figura 1.23.*

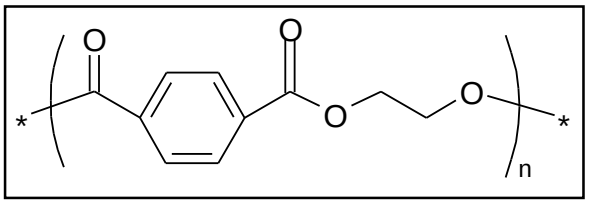


Fig. 1.23 Estructura química del PET

Aquest material és el més emprat en les ampolles de mida domèstica. És un polímer termoplàstic que pertany a la família dels polièsters[64] i és un material molt lleuger i amb

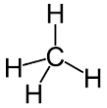
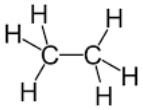
bona transparència. A l'igual que el niló 6.6, inicialment es sintetitzava com una fibra mitjançat una reacció de policondensació entre l'etilenglicol i l'àcid tereftàlic (TPA). Actualment es fa en dos passos: en primer lloc es porta a terme una prepolimerització del dimetiltereftalat o el TPA amb l'etilenglicol. Aquest primer pas genera oligòmers de baix-mig pes molecular i un compost intermedi anomenat bis-(hidroxietil)-tereftalat, tot seguit es procedeix a una segona policondensació catalitzada per Sb, Ge, o Ti.

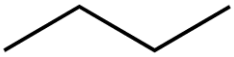
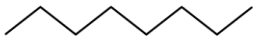
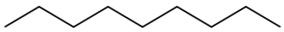
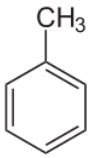
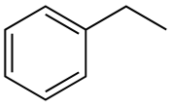
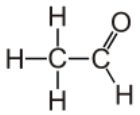
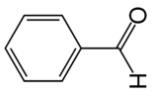
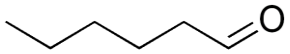
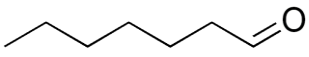
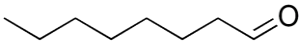
Fins fa uns 25 anys, era considerat un polímer enginyeril, però, en els últims 15 anys, la seva producció s'ha estès notablement amb aplicacions d'ús general, passant a ser considerat un dels termoplàstics de consum més elevat. Aquest consum es deu majoritàriament al mercat d'ampolles i envasos, especialment després de la prohibició d'emprar el PVC per ser generador de dioxines, tal i com s'ha indicat anteriorment.

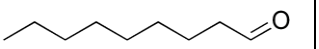
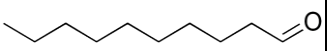
La permeabilitat en front del vapor d'aigua és molt baixa, de la mateixa manera que ho és en el polietilè de baixa densitat (LDPE). Inicialment el PET s'emprava sobretot per envasar aigua carbònica gràcies a la seva elevada impermeabilitat, propietat que també és elevada en el cas de gasos i olors (similar als nilons). Químicament és resistent a àcids poc concentratss. També és resistent a un ampli ventall de dissolvents i presenta bona resistència a olis i greixos. En quan a les seves característiques físiques, té elevada resistència a la ruptura, a l'abrasió i a l'impacte[65]. És un plàstic reciclable, però no biodegradable, i degut a la gran quantitat que es genera, s'ha establert un procés a nivell mundial per a la seva degradació[66]. Els volums d'envasos més comuns són: 0,33; 0,5; 1,5; 2; 2,5 i 5 litres.

Durant la fabricació del PET poden tenir lloc algunes reaccions de descomposició, atès que la presència d'oxigen i les elevades temperatures poden promoure reaccions termo-mecàniques i termo-oxidatives. La seva degradació depèn dels co-monòmers emprats en la seva fabricació[67]. Els productes de degradació tèrmica generats poden ser oligòmers i dietilglicol. Assajos a temperatures dràstiques (200 i 300 ºC) aconsegueixen que el PET es degradi en els compostos següents: monòxid de carboni, aldehids (formaldehid, acetaldehid, benzaldehid), hidrocarburs alifàtics (C_1-C_4), hidrocarburs aromàtics (benzè, toluè, etilbenzè i estirè), èsters (acetat de metil), metanol i acetona[68].

Tot seguit en la *taula 1.5* es mostren els compostos que podem migrar del PET i el seu llindar d'olor en l'aigua[69,70].

Hidrocarburs lineals	**Estructura**	**Llindar d'olor en aigua (ppm; pes/volum)**
Metà CAS: 74-82-8		NE
Età CAS:74-84-0		7,5

Propà CAS: 74-98-6		1
Butà Cas: 106-97-8		0,178
Pentà CAS: 109-66-0		0,022
Hexà CAS: 110-54-3		0,0064
Octà CAS: 11-65-9		0,0017
Nonà CAS: 11-84-2		0,0013
Hidrocarburs aromàtics		
Benzè CAS: 71-43-2		0,17
Toluè CAS: 108-88-3		0,042
Etilbenzè CAS:100-41-4		0,029
Aldehids		
Acetaldehid CAS: 75-07-0		0,034
Benzaldehid CAS: 100-52-7		0,35
Hexanal CAS: 66-25-1		0,0045
Heptanal CAS: 111-71-7		0,003
Octanal CAS: 124-13-0		0,007

Nonanal CAS: 124-19-6		0,001
Decanal CAS: 112-31-2		0,0001

Taula. 1.5 Nom, CAS, estructura química i llindars d'olor en aigua dels compostos provinents del PET

NE: no establerts

Tot i que la regulació nº 10/2011[62] fixa els límits de migració específica (LME) de l'etilenglicol, l'àcid isoftàlic i l'àcid tereftàlic en valors de 30 mg/kg, 5 mg/kg i 7,5 mg/kg respectivament, no existeixen estudis publicats sobre els valors obtinguts de la migració d'aquests compostos del PET a l'aigua.

a.2 Policarbonat (PC)

L'estructura química del PC es pot veure en la *figura 1.24*.

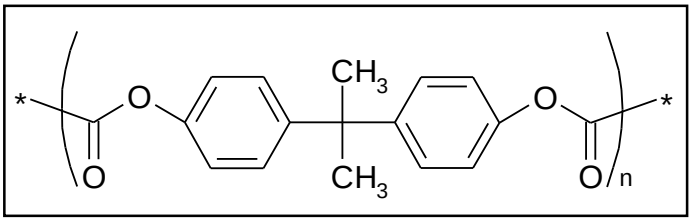


Fig. 1.24 Estructura química del PC

Aquest material és el més emprat en els bidons de les màquines dispensadores d'aigua, molt freqüents a les oficines i les botigues. El policarbonat, al igual que el PET és un polièster termoplàstic. La seva estructura química consisteix en dos grups fenils units al mateix carboni creant un considerable impediment estèric; per tant, una duresa elevada. Els enllaços simples de carboni-oxigen (C-O) aporten flexibilitat a la molècula. Presenta una elevada temperatura de deformació i és un plàstic amorf i transparent. Té unes bones propietats mecàniques i tenacitat, bona resistència química (excepte davant de les bases) i bona estabilitat dimensional. Les seves aplicacions són múltiples, com caixes d'electrodomèstics, peces de cotxe, cascs de protecció, biberons, etc[61]. Els volums dels envasos més comuns són : 9, 12, 18, i 22 litres.

a.3 Polietilè (PE)

L'estructura química del polietilè es pot veure en la *figura 1.25*.

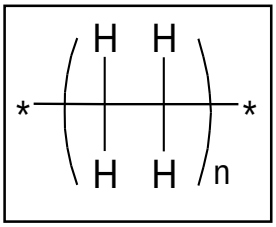


Fig. 1.25 Estructura química del PE

És el polímer termoplàstic més senzill. A l'any 1931, els anglesos Perrin i Swallow van descobrir que l'etilè a temperatures al voltant dels 170 ºC i pressions de 1400 atmosferes generava una pols blanca amb aspecte de cera: era el polietilè. Dins de les característiques més destacables es troba la extraordinària resistència química, la qualitat dielèctrica i la flexibilitat. Però la seva fabricació industrial es va endarrerir fins al 1939, moment en el que ja se sabia que era l'aïllament ideal per a cables d'alta freqüència. La seva síntesi és radicalària, i segons la densitat final del plàstic que es generi, aquest serà d'alta densitat (HDPE) o de baixa densitat (LDPE). L'LDPE (amb una densitat compresa entre 0,91 i 0,93 g/cm^3) té una estructura molt ramificada, i per tant amorfa; en conseqüència és tou, gairebé transparent i no conserva la consistència per sobre dels 70-80 ºC. Per altra banda, el HDPE, amb una densitat compresa entre 0,94 i 0,96 g/cm^3), té una estructura lineal, i per tant cristal·lina, i això li aporta rigidesa, opacitat i resistència fins als 110-120 ºC.

La cadena d'etilè presenta, tal i com s'ha indicat anteriorment, una elevada resistència química a gairebé tots els productes, incloent dissolvents (tot i que alguns d'ells podrien causar l'inflament) i una nul·la polaritat, per tant, és antiadherent davant adhesius, tintes, vernissos, i si es vol imprimir, caldran tractaments especials per poder assolir un resultat acceptable[61].

En quan a les aplicacions, els LDPE es troben en bosses, envasos de menjar, recobriment de papers, etc. I amb el HDPE es fabriquen bosses (menys flexibles que amb LDPE), caixes pel transport d'ampolles, o fruita, canonades per fluids a pressió, joguines, cascs de seguretat laboral, etc.

a.4 Polipropilè (PP)

L'estructura química del polipropilè es pot veure en la *figura 1.26*.

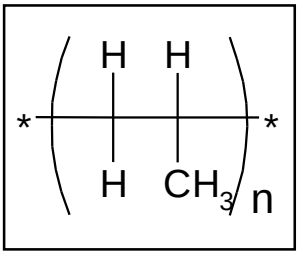


Fig. 1.26 Estructura química del PP

Es tracta també d'un termoplàstic. Un cop sintetitzat el polietilè, es va intentar sintetitzar un termoplàstic partint d'un altre monòmer: el propilè. És un dels primers en quan a vendes, i una de les raons és que té un molt baix cost, doncs es pot sintetitzar a partir de materials de la indústria petroquímica. Al tenir un grup metil en el lloc d'un hidrogen com el PE, és més dur i flexible que el PE.

El PP tenia dos característiques negatives: era sensible al fred (per sota de 4 ºC) i era sensible a la llum ultraviolada (UV), doncs el feia envellir ràpidament. Això es va poder solucionar als anys 70 quan es van afegir nous estabilitzants per a la llum i gràcies també a la copolimerització de propilè-etilè, donant lloc a productes de bona resistència al fred. A diferència del PE, el PP acceptava amb certa facilitat càrregues reforçants, com per exemple fibra de vidre, talc, amiant, etc., generant materials nous amb noves propietats

molt interessants. Tot això afegit al baix cost esmentat, el van convertir en un material molt assequible i versàtil.

b) Additius

Són compostos que s'afegeixen als materials polimèrics per conferir les propietats mecàniques i plàstiques requerides per poder donar la forma d'ampolla. Es troben regulats dins del reglament nº10/2011[62]. Aquests additius poden ser:

a) Compostos polimèrics: per aportar duresa, rigidesa i solidesa per elevar la resistència als xocs.

b) Auxiliars de plastificació: són polímers del tipus poliacrilat (en un 0,2% en la formulació) per esponjar la massa fossa a la sortida de la filera del cargol d'extrusió.

c) Plastificants: s'afegeixen per millorar la flexibilitat i la ductilitat. Són sobretot ftalats (*fig. 1.27*) i en menor mesura, adipats.

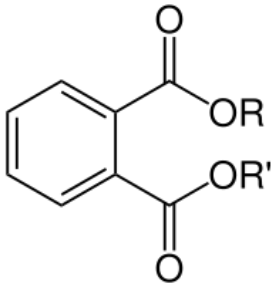
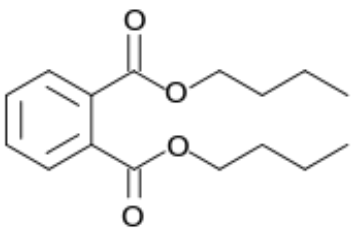
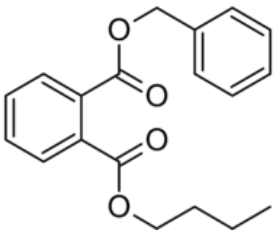
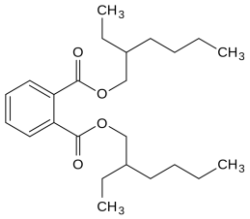
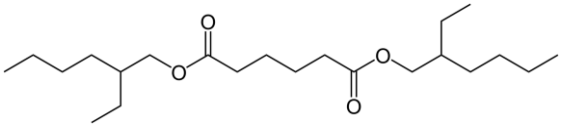
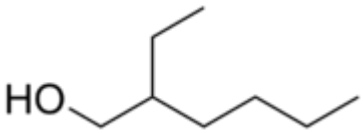
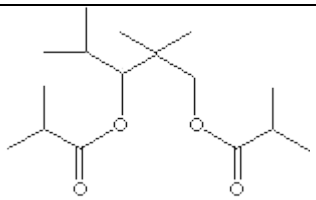


Fig. 1.27 Estructura química general d'un ftalat on R i R'= C_nH_{2n+1}*; n= 4-15*

Els plastificants en contacte amb aliments estan sotmesos a unes normes molt estrictes dins del reglament nº10/2011[62], i tot i que en principi no haurien d'estar presents en ampolles de PET, es troben nombrosos estudis d'envasos d'aigua on es detecta la presència d'ftalats[71–75]. S'ha de dir, però, que les concentracions d'aquests compostos en els estudis indicats no superen els límits específics de migració[62] indicats en la *taula 1.6*. En canvi, altres estudis més recents, no detecten traces de ftalats en l'aigua després d'una incubació a 40 ºC durant 10 dies[76,77].

Plastificant	**Estructura química**	**LME (mg/kg)**
DBP Dibutilftalat CAS: 84-74-2		0,3

BBP Benzilbutilftalat CAS: 85-68-7		30
DEHP Bis(2-etilhexil)ftalat CAS: 117-81-7		1,5
DEHA Bis(2-etilhexil)adipat CAS: 103-23-1		18
2-etil-1-hexanol CAS: 104-76-7		30
TXIB 2,2,3-trimetil-1,3-pentadiol diisobutirat CAS: 6846-50-0		5

Taula. 1.6 Estructura química, nombre CAS i límits de migració específics del DBP, BBP, DEHP , DEHA, 2-etil-1-hexanol i TXIB

L'origen dels plastificants en l'aigua té diverses versions en quan al seu d'origen. Una d'elles és que prové del PET de les ampolles, i es basa en que l'aigua mal emmagatzemada (10 setmanes a una temperatura superior als 30 ºC) augmenta la concentració de DBP, BBP i DEHP [75] i que la concentració d'alguns ftalats en ampolles de vidre són 20 vegades menors que en ampolles de PET analitzades tan bon punt s'han adquirit[78]. Una altra font d'origen podria ser la contaminació, ja sigui del procés d'embotellament[79], de les resines del tap[80], de les instal·lacions de recollida d'aigua[74] o bé una contaminació del propi laboratori d'anàlisis [81].

El 2-etil-1-hexanol no és un plastificant però serveix com a precursor de la síntesi del DEHP (on es troben dos unitats de 2-etil-1-hexanol). També es pot trobar en productes de neteja i s'empra per fabricar el 2-etilhexilacrilat utilitzat en adhesius i pintures. Al ser un compost quiral, els seus enantiòmers presenten olors diferenciades: l'enantiòmer R presenta una olor forta, a terra i lleugerament floral, mentre l'S una olor dolçament floral[82].

d) Lubricants: poden ser "interns", per disminuir la viscositat del plàstic en calent o bé "externs", per evitar l'adhesió del plàstic fos a les parets metàl·liques d'extrusió i reduir la fricció. S'afegeixen per 2 motius: per facilitar la col·locació del tap durant fabricació

encara que la temperatura sigui baixa, i perquè el consumidor pugui obrir i tancar l'ampolla fàcilment. No s'ha establert cap LME per aquestes substàncies. La regulació Europea nº 10/2011[62] permet la utilització d'erucamida i olemanida per als envasos en contacte amb aliments. Només dos estudis antics han trobat la presència d'aquests compostos en aigua envasada en PET[83,84]. Un altre estudi més recent atribueix la presència d'alguns compostos volàtils trobats en aigua envasada en PET a l'oxidació de l'erucamida després d'una exposició a la llum solar. Es suposa que provenia de l'erucamida en els taps, però aquests no van ser analitzats, de manera que la hipòtesi no es va poder confirmar[85].

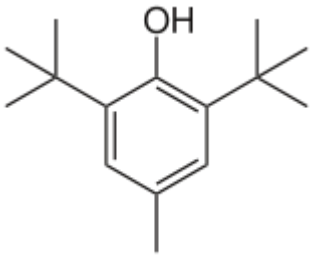
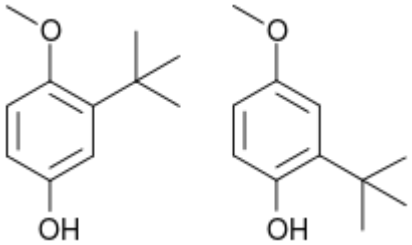
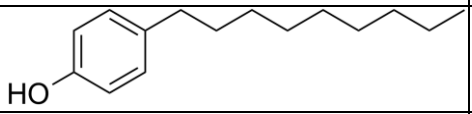
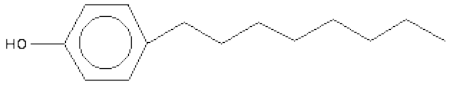
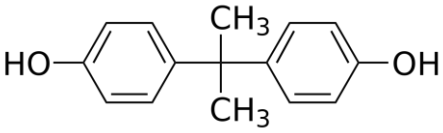
e) Antioxidants: són afegits abans de la producció de l'envàs per inhibir o reduir l'oxidació del material plàstic. Avui en dia la tendència és reduir l'ús d'antioxidants per evitar la migració de l'envàs a l'aliment, i en cas de ser afegits, es fa en la mínima concentració necessària. Es poden dividir en alquilfenols i hidroxifenols.

Dins dels hidroxifenols cal destacar el 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (BHT) i el 2-tert-butil-4-hidroxianisol (BHA), emprats com a termoestabilitzadors en PE, PP i polièsters. S'han realitzat diferents estudis on s'ha trobat BHT en l'aigua envasada en PET[86] i envasada en vidre[79] però en ambdós casos per sota de LME (*Taula 1.6*). El fet de trobar BHT en aigua envasada en vidre és perfectament possible ja que els taps d'ampolles de vidre solen tenir una capa de PE, on el BHT es pot haver emprat com a additiu.

En quan als antioxidants alquilfenols, es troben les famílies d'isòmers de nonilfenols i octilfenols que poden provenir de l'oxidació del fosfit de tris(nonilfenil) (emprat com a additiu) o bé de la degradació de nonilfenols polietoxilats que poden provenir dels productes de neteja emprats en les empreses d'aigua envasada[87]. La presència d'aquests compostos en aigua és molt preocupant ja que són considerats disruptors endocrins[88,89]. Existeixen poc estudis que detectin la presència de nonilfenols i octilfenols en aigua embotellada, i la seva concentració ha estat sempre a nivells baixos, de l'ordre de ng/L[90,91]. S'ha de remarcar que la font dels alquilfenols trobats en aquests estudis no pot ser atribuïda directament al PET, ja que pot provenir del antioxidants presents en el material de laboratori, de la mateixa aigua o bé d'alguna contaminació de la neteja durant el procés d'embotellament. No s'ha especificat cap LME pels alquilfenols.

El BPA és un antioxidant utilitzat en la fabricació del policarbonat, i a l'igual que els nonilfenols, és un disruptor endocrí. Però tot i que *a priori* no ha d'estar present en el PET, existeixen estudis que ha investigat la seva presència amb resultats positius, tot i que a concentracions molt baixes[75,90]. Com en el cas dels nonilfenols, la seva presència no es pot relacionar directament amb el PET ja que pot provenir de varies fonts: la mateixa aigua[91], els taps, el PET reciclat[92] o material de laboratori emprat per fer l'analítica.

La *taula 1.7* recull els antioxidants més comuns junt amb el LME especificat en reglament nº10/2011[62], tot i que actualment els antioxidants solen tenir estructures més complexes com el grup d'antioxidants agrupat sota el nom comercial d'Irganox.

Antioxidant	Estructura química	LME (mg/kg)
BHT 2,6-Bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol CAS: 128-37-0		3
BHA 2-tert-butil-4-hidroxianisol 3-tert-butil-4-hidroxianisol CAS: 25013-16-5		30
4-nonilfenol CAS: 104-40-5		NE
4-octilfenol CAS: 1806-26-4		NE
BPA Bisfenol A CAS: 80-05-7		NE

Taula. 1.7 Límits de migració específics i estructura química dels antioxidants

NE: no establerts

c) Pigments i colorants

Cada fabricant vol distingir els seu producte de la resta i sovint ho fan aportant color a l'envàs. Els colorants solen afegir-se com a pellets de PET que contenen una elevada concentració de pigments en el seu interior, com a pigments líquids o bé com a microesferes. Segons el real decret 847/2011[93] les matèries emprades com a colorants en els plàstics en contacte amb aliments han de seguir un criteri d'identitat i puresa establerts en l'annex II, on es limita la màxima quantitat d'alguns metalls, el contingut d'amines aromàtiques lliures i en el cas d'emprar colorant negre carbó, es limita el contingut de toluè..

1.3 OLORS EXTRÍNSEQUES EN L'AIGUA I L'ENVÀS

Fins ara s'han presentat els compostos que poden generar mala olor provinents de la mateixa aigua o bé de l'envàs. En l'apartat 1.3 es tractaran aquells analits que provenen d'un origen diferent.

1.3.1 Compostos provinents del procés d'embotellament

Una font molt important de contaminació de les aigües envasades prové de la neteja, ja sigui de les ampolles reutilitzables com ho són les ampolles de vidre o bé els bidons de policarbonat (PC), o de la neteja del sistema d'embotellament, que en aquest cas afectarien a tot els tipus d'ampolles.

Neteja d'ampolles reutilitzables

La neteja d'ampolles només es realitza en les ampolles de vidre i els bidons de PC, ja que les ampolles de PET no es reomplen, tot i que ja existeix una patent per poder-ho fer[94]. Atès que els materials de PC i vidre són diferents, cadascun té un procés de neteja diferent per no afectar la composició de l'envàs.

Neteja de les ampolles de vidre

Les ampolles de vidre poden ser reciclades o bé reaprofitades. Un procés de reciclatge implica fondre les ampolles de nou de manera que es torna a tenir sílice fosa per ser modelada de manera que l'elevada temperatura destruiria qualsevol font de contaminació. Un procés de reaprofitament consisteix en una sèrie de tractaments de neteja per eliminar les etiquetes i brutícia exterior i qualsevol possible residu interior introduït pels usuaris com pot ser oli, sabó, gasoil, etc. Durant aquest procediment de neteja pot existir la possibilitat de contaminació degut a algun punt crític.

La neteja de l'interior consisteix en un rentat agressiu amb sosa (NaOH), normalment al 5% i temperatures elevades (85 ºC), precedit d'un esbandit de l'ampolla i posterior neteja amb un desinfectant i el seu corresponent aclarit amb aigua. Fins i tot, si s'ha emprat una aigua de rentat molt mineralitzada es pot fer un rentat amb un bany àcid per eliminar els dipòsits de calç. Les màquines de rentat més grans poden arribar a netejar unes 30000 ampolles per hora[60]. Aquesta neteja del vidre pot suposar una font de contaminació si algun punt del rentat falla, ja sigui per una mala dosificació del sabó o bé perquè les canonades que transporten l'aigua han estat netejades i no s'han esbandit correctament. Generalment les ampolles són reutilitzades entre 8 i 10 cops. Dels paràgrafs anteriors es desprèn que el vidre, l'envàs més inert per emmagatzemar l'aigua, pot contaminar-se d'algun producte de neteja durant el procés de reaprofitament, generant la creació de subproductes de desinfecció (DBPs).

Neteja dels bidons de PC

Tot i que fa un temps un dels punts més crítics per generar mala olor en un dispensador d'aigua era la màquina que la administra, actualment les màquines tenen un sistema amb garanties higièniques. La mida dels bidons s'ha anat reduint per una fàcil manipulació i avui en dia la majoria són de PC i oscil·la entre 12 i 23 L. Un bidó buit de

18,9 L pesa 759 g aproximadament, que és una vuitena part del que pesaria si fos vidre, i a més és més resistent. En principi no hi ha migracions del bidó a l'aigua en un llarg període de temps.
S'ha d'afegir que és un material respectuós amb el medi ambient, complint les tres R: reduït, reutilitzable i reciclable. La vida útil d'un bidó sol ser de 40-60 usos. Si el bidó es de 18,9 L, i es suposa unes 50 reutilitzacions, el bidó haurà dispensat uns 945 L d'aigua; per tant la relació de reutilització és de 945:1. Per a la seva neteja s'utilitzen sistemes d'ozonització, o bé solucions no càustiques (dons el PC es degradaria) sempre a baixa temperatura (55-60 ºC). S'empren solucions higienitzants similars a les que s'utilitzen en ampolles de vidre per a la desinfecció abans d'omplir-les, però amb les concentracions ajustades al PC[95].

Neteja del sistema d'omplir ampolles
Generalment, aquest sistema d'omplir ampolles es neteja d'una manera sistemàtica i *in situ*, anomenat CIP (de l'anglès,"*Cleaning in place*"). La neteja bàsicament consisteix en afegir un detergent i netejar amb aigua tot el sistema de canonades, vàlvules i connexions per assegurar una neteja exhaustiva de tots els components interns de la màquina d'emplenar. A la *taula 1.8*[95] es recullen els percentatges del productes desinfectants més comuns junt amb les condicions de rentat.

	%	**Temps mínim**	**Temp. (ºC)**
Substàncies alcalines basades en hidròxid sòdic	2	30	80
Desinfectants i agents de neteja combinant NaOH i NaClO (pH>11)	2	30	70
Agents de neteja àcids, basats en àcid fosfòric	1	20	25
Agents de neteja àcids, basats en àcid nítric	1	20	25
Desinfectants basats en hipoclorit sòdic pH>10	150 ppm (color actiu)		
Desinfectants basats en àcid peracètic	0,1	20	20
Desinfectants basats en iodoform	50 Iode actiu	20	20
Esterilització per aigua calenta		45	95
Esterilització a vapor a pressió de 0,5 bars		45	110

Taula.1.8 Llistat de les substàncies de neteja amb dosis i temperatura per a màquines d'omplir ampolles

Aquesta neteja pot ser automàtica o manual, però degut a la importància d'aquesta, és recomana minimitzar punts crítics, i si es fa manualment els errors de l'operari poden ser múltiples. El procés CIP de la màquina d'omplir proporciona l'eliminació de qualsevol contaminant portant a terme una neteja en un circuit tancat i així es permet la neteja de

varis canals i vàlvules de rentat. Per canonades i màquines es solen emprar diferents agents de neteja i l'aigua calenta. Per esterilitzar s'utilitzen solucions càustiques i àcides i desinfectant. La tria i proporció dels agents de neteja depèn de les condicions de cada màquina d'omplir. No és el mateix netejar un màquina que només omple ampolles d'aigua que una màquina que pot omplir aigua o bé altra mena de begudes, amb sucres o alcohol. El més comú és fer un programa de rentat en varies etapes on es combina aigua calenta, agents de neteja i s'acaba amb esbandits d'aigua freda[95]. Les neteges exposades abans, tant de les mateixes ampolles com del sistema d'emplenament, si no tenen un bon sistema per esbandir poden deixar un residus capaços de generar olors anòmales.

a) Subproductes de desinfecció (DBPs)

Els subproductes de desinfecció (DBPs) freqüentment trobats en aigua de xarxa són àmpliament descrits en nombrosos estudis, ja que si l'aigua no es tracta, pot ser font de propagació de malalties. Per aquest motiu, abans que l'aigua de xarxa arribi a les nostres llars ha de ser tractada i desinfectada per poder garantir uns paràmetres de seguretat per al consum humà. Però aquesta desinfecció de l'aigua pot generar centenars de subproductes al reaccionar la matèria orgànica present en l'aigua amb el producte desinfectant. Els subproductes generats més importants són trihalometans (THMs) i àcids halocaètics (HAAs). Altres compostos minoritaris poden ser els haloacetonitrils i halocetones.

En el cas de l'aigua mineral envasada, la presència de DBPs no prové de cap tractament específic en l'aigua mineral captada per envasar, sinó d'una mala eliminació de restes de productes desinfectants del procés d'embotellament o del procés de la neteja d'ampolles. Antigament els DBPs també podien provenir del tractament amb llum UV, però des del Reial decret 1164/1991[96] ja no es permet l'aplicació de radiació UV en aigua envasada, tot i que era un tractament altament efectiu per desactivar patògens resistents a les cloramines o el clor[97] i té l'avantatge que no genera ni gust ni olor.

Per tant, l'origen de DBPs en aigua mineral envasada ha de provenir d'esbaldir inadequadament les ampolles o bé el sistema de procés d'embotellament un cop s'han netejat amb productes desinfectants. La concentració d'aquests subproductes depèn de factors com la dosi de desinfectant afegida, la naturalesa del desinfectant, el pH de l'aigua, la concentració de matèria orgànica present, la quantitat de Br^-, la temperatura de l'aigua, el temps de contacte entre el desinfectant i l'aigua[98].

En quan a la natura dels desinfectants, a continuació s'enumeren els més emprats:

- Derivats de clor com; clor (Cl_2), diòxid de clor (ClO_2) o hipoclorit de sodi (NaClO), àcid hipoclorós (HClO) o clorit de sodi ($NaClO_2$). El clor es pot aplicar per a la desactivació de l'activitat de la gran majoria de microorganismes, i és relativament econòmic
- Ozó: O_3
- Halògens: iode (I_2), brom (Br_2)
- Metalls: coure(Cu^{2+}), plata (Ag+)
- Permanganat potàssic ($KMnO_4$)
- Sabons i detergents

- Sals d'amoni
- Peròxids d'hidrogen (H_2O_2)

Per entendre el mecanisme de reacció entre l'aigua i els desinfectants, molts estudis estan enfocats a la formació, determinació i quantificació dels DBPs en l'aigua de distribució, però també hi ha un estudi que es centra en l'evolució d'aquests compostos un cop l'aigua arriba a les llars. Es va recollir aigua en varies èpoques de l'any i es van fer varies proves com emmagatzemar l'aigua en nevera amb tap i sense, bullir prèviament l'aigua abans de posar-la a la nevera amb i sense tap i finalment, filtrar-la amb filtre domèstic. Es va comprovar que només filtrant l'aigua es podia eliminar de forma considerable els HAAs i els THMs. Com els THMs són més volàtils, el fet d'emmagatzemar l'aigua fa que part d'ells disminueixin, mentre els HAAs segueixen en la mateixa concentració. Pal que fa a bullir l'aigua, disminueix molt la concentració de THMs, però només aconsegueix fer disminuir dos del principals HAAs. També es va poder apreciar una gran variabilitat de DBPs depenent de l'estació en que l'aigua va ser captada[99].

b) Trihalometans

Els trihalometans són compostos volàtils que es poden generar durant el procés de potabilització de l'aigua al reaccionar amb halògens com el clor. El que reacciona amb el halògens és la matèria orgànica arrossegada per l'aigua durant els seu transcurs. La matèria orgànica de l'aigua és un complex de partícules barrejades de components orgànics i inorgànics solubles. La part orgànica comprèn majoritàriament substàncies húmiques com ara polisacàrids, aminoàcids, proteïnes, àcids grassos, fenols, àcids carboxílics, quinines, carbohidrats, alcohols, resines i microorganismes (bacteris i fungis). Les substàncies húmiques són la major fracció, amb gairebé un 50% i solen haver-n'hi tres categories: àcids húmics (*figura 1.28*), àcids fúlvics i humina[100]. La matèria orgànica, en concret el metà, substitueix alguns dels seus hidrògens per halògens; principalment clor, brom i iode, generant un compost amb la fórmula química CHX_3, on X és l'halogen o la combinació de més d'un.

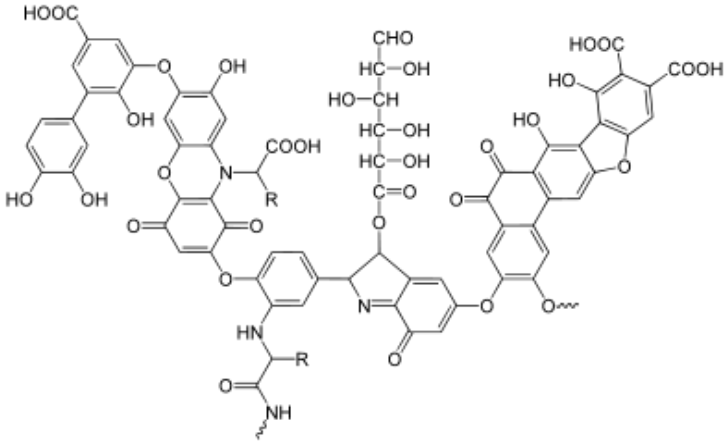
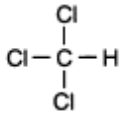
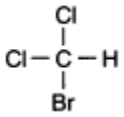
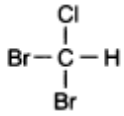


Fig. 1.28 Estructura química típica d'un àcid húmic

Generalment, quan es parla de THMS gairebé sempre es refereix a compostos amb clor o brom, ja que són els més abundants amb molta diferència. Els THMs amb brom es generen quan l'àcid hipoclorós oxida l'ió brom present en l'agua a àcid hipobromós, que

conseqüentment, reacciona amb la matèria orgànica generant el THM. També existeixen THMs iodats identificats en aigua tractada, però encara no han estat estudiats en profunditat ni inclosos en les regulacions, tot i que s'han de tenir molt en compte en quan a la toxicitat, doncs pot ser superior a la del clor i el brom[101].

La quantitat de trihalometans generada durant la desinfecció de l'aigua depèn de la quantitat de matèria orgànica, de la quantitat de clor emprada, de la concentració de bromurs, del pH i de la temperatura. Aquesta concentració comprèn des de els ng/L als µg/L; per tant, abans d'analitzar la presència de THMs en aigua pot ser necessària una concentració prèvia que sol fer-se mitjançant una extracció líquid-líquid, amb tècniques de headspace o membranes. La tècnica per determinar els THMs més emprada és la cromatografia de gasos amb un detector de captura d'electrons (ECD) o bé amb detector d'espectrometria de masses. La *taula 1.9* presenta els THMs més comuns[69,102,103].

FÒRMULA	CAS	NOM IUPAC	NOM COMÚ
$CHCl_3$ 	67-66-3	Triclorometà	Cloroform
$CHBrCl_2$ 	75-27-4	Bromodiclorometà	BDCM
$CHBr_2Cl$ 	124-48-1	Dibromoclorometà	DBCM
$CHBr_3$	75-25-2	Tribromometà	Bromofrom TBM
$CHClF_2$	75-45-6	Clorodifluorometà	R-22
CHF_3	75-46-7	Trifluorometà	Fluoroform, Freó 23
CHI_3	75-47-8	Triiodometà	Iodoform

Taula. 1.9 Fórmula química, nombre CAS i nom dels trihalometans més comuns

En quan al seus llindars d'olor en aigua només es troben descrits els del cloroform, bromoform i iodoform que són 2,4 mg/L, 0,51 mg/L i 0,001 mg/L respectivament[69,102,103]. S'han fet estudis sobre la toxicitat d'aquests compostos i, en general, l'exposició als subproductes de desinfecció, podria provocar càncer de bufeta i de colon[104]. També s'han trobat efectes en la reproducció com el retràs en el creixement uterí, poc pes al néixer, malformacions congènites o pèrdua del fetus[105–107]. Els estudis sobre càncer de bufeta troben un increment del risc degut a llargues exposicions als THMs (més de 30 anys) tot i que els resultats no són sempre significatius. L'Agència Internacional d'Investigació sobre el Càncer (IARC) classifica el cloroform i el bromodiclorometà com a possibles carcinògens per als humans en certes condicions d'exposició. Això vol dir que, tot i que existeix evidència de la seva carcinogenicitat en animals experimentals, l'evidència és limitada en humans. El bromoform i el dibromoclorometà no s'han classificat com a carcinògens.

L'Organització Mundial de la Salut (OMS) estableix uns valors guia recomanats com a concentracions màximes individuals de cadascun dels THMs en l'aigua de consum humà (*Taula 1.10*). Aquests valors guia representen la concentració d'un compost que no implica cap risc significatiu per a la salut a través del consum durant tota la vida.

THM	Concentració (µg/L)
Cloroform	300
Bromoform	100
Bromodiclorometà	60
Dibromoclorometà	100

Taula. 1.10 Valors guia recomanats dels valors màxims dels trihalometans

Segons estableix l'OMS, si es vol considerar la toxicitat conjunta dels quatre THMs cal complir aquest requisit:

$$\frac{C\text{cloroform}}{VG\text{cloroform}} + \frac{CBDCM}{VGBDCM} + \frac{CDBCM}{VGDBCM} + \frac{C\text{bromoform}}{VG\text{bromoform}} < 1$$

(essent C la concentració i VG el valor guia)

El Reial Decret 140/2003[108] i la normativa europea de criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà, fixen una concentració màxima permesa de THMs totals (suma de cloroform, bromodiclorometà, dibromoclorometà i bromoform) de 100 µg/L a partir de 01/01/2009, d'aquesta manera es rebaixava el límit anterior de 150 µg/L[108]. Aquests límits legislatius es fixen establint uns marges de seguretat que garanteixen un elevat grau de protecció a la població.

Les olors medicinals de l'aigua de beguda sovint estan associats a la formació de THMs iodats, en concret del iodoform, doncs té una llindar de percepció de 1 µg/L. El I^- o IO_3^-solen presentar-se a concentracions de 0,5-10 µg/L, però en certes fonts prop de la costa pot arribar a 50 µg/L. Aquests compostos poden ser oxidats a HOI pels

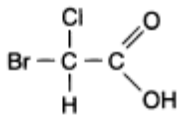
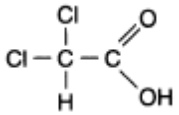
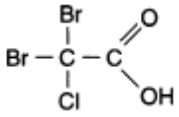
desinfectants més comuns com clor o cloramina, que al reaccionar amb la matèria orgànica generarien els THMs. Alguns dels THMs iodats determinats en aigua de beguda són el iodoform, dicloroidometà, bromocloroidometà, dicloroiodometà i dibromoiodometà[103].
L'àcid peràcetic (PAA) amb estructura química CH_3COOOH és un desinfectant químic que s'està emprant com a alternativa a la desinfecció via clor, atès que es considera inofensiu i es descompon espontàniament en àcid acètic i peròxid d'hidrogen.

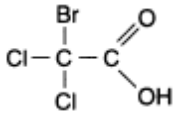
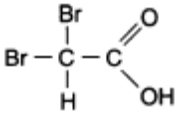
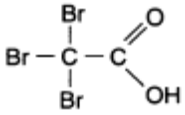
$$CH_3COOOH+H_2O \longrightarrow CH_3COOH+H_2O_2$$

Té propietats que combaten virus, bacteris i fungis, i es formen àcids carboxílic innocus.

Per descartar la formació de DBPs degut a l'elevat poder antioxidant del PAA, es va fer un estudi a escala pilot per veure els efectes quan es tracta l'aigua amb dosis elevades de PAA. Es va concloure que el tractament amb PAA genera una sèrie d'aldehids que poden tornar a reaccionar amb l'excés de PAA i oxidar-se al corresponent àcid carboxílic. Cal remarcar que es descarta la formació de bromofenols a partir del PAA, ja que per arribar a generar-ne calen unes condicions molt lluny de les que es troben fins i tot en aigües residuals[109].

c) Àcids haloacètics (HAAs)
Aquests compostos tenen l'estructura d'un àcid carboxílic, però enlloc d'un dels hidrògens units al carboni, hi ha un halogen. També són, al igual que els THMs, uns subproductes de la desinfecció de l'aigua (*Taula 1.11*).

FÒRMULA	CAS	NOM
$CHCl_3$ 	5589-96-8	Bromocloroacètic
CHCl3 	76-03-9	Dicloroacètic
$CHBr_2Cl$ 	5278-95-5	Dibromocloroacètic

	71133-14-7	Bromodicloroacètic
	631-64-1	Dibromoacètic
	75-96-7	Tribromoacètic

Taula. 1.11 Estructura química, nombre CAS i nom dels àcids haloacètics més comuns

Si bé existeix un Reial Decret per a la regulació de la presència de THMs, aquests només representen la fracció volàtil dels subproductes de desinfecció de l'aigua. Els HAAS no estan regulats, tot i que l'Agència de Protecció del Medi Ambient d'Estats Units (USEPA) estableix que la suma de cloroacètic, dicloroacètic, tricloroacètic bromoacètic i dibromoacètic ha se de ser com màxim de 60 µg/L.

La seva determinació pot fer-se com els THMs, amb una prèvia concentració i posterior injecció en GC-MS o GC-ECD. Un estudi proposa esterificar els HAAs amb metanol i medi àcid i posteriorment extreure'ls amb ciclohexà i analitzar els esters formats per GC-ECD. Amb aquest procediment els límits de detecció són 0,1 µg/L i 0,2 µg/L[110].

La descomposició dels HAAs podria seguir el model[111] de la *figura 1.29* de forma que la descomposició dels HAAs podria ser una font complementària per a la formació de THMs.

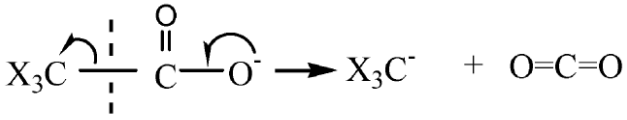


Fig. 1.29 Reacció química de formació d'un THM a partir de la descomposició d'un àcid haloacètic

1.3.2 Compostos provinents de contaminació externa

Les olors explicades fins al moment tenen una font d'origen determinat: la pròpia font d'aigua, l'envàs o bé el procés de neteja. A més, aquests compostos susceptibles de generar olor són introduïts abans de sortir de fàbrica embotelladora. Però en aquest apartat es tractaran les olors que es generen un cop l'aigua ha sortit de la casa embotelladora i s'introdueixen a l'ampolla per difusió o directament pel consumidor.

1.3.2.1 Compostos introduïts per difusió

Una ampolla d'aigua no és un sistema hermètic doncs el PE del tap té una permeabilitat que permet l'entrada de compostos externs per difusió. En el moment que una ampolla està a prop d'una font potent de compostos volàtils, i es donen unes condicions d'elevada temperatura i espai poc ventilat, es pot donar el fenomen de la difusió: els VOCs es concentren en l'ambient que envolta l'ampolla i acaben penetrant al seu interior. Aquesta difusió es pot donar durant el transport o durant l'emmagatzematge, ja sigui en punts de venda o bé a casa del consumidor.

a) Olor a "derivats del petroli"

Les ampolles d'aigua poden fàcilment compartir espai amb derivats de petroli en una camioneta durant el seu transport o en una sala durant el seu emmagatzematge. S'inclouen dintre de l'"olor a derivats de petroli" totes aquelles olors que recorden algun tipus de derivats del petroli, com gasoil, gasolina, fuel, etc. Els derivats de petroli penetren l'envàs via difusió fins formar part de la composició de l'aigua aportant-li una olor a derivat de petroli. El petroli està format per un conjunt d'hidrocarburs, i per separar els diferents derivats que s'hi poden obtenir es fa una destil·lació fraccionada on es van recollint els hidrocarburs lleugers, la gasolina, les naftes, el querosè, el gasoil, els lubricants i per últim el fuel.

El forn s'escalfa fins a una temperatura màxima de 400 ºC, de manera que el petroli passa a vapor i puja per la torre de destil·lació. A mida que vapor puja es va refredant i al condensar es diposita en el seu plat respecti de la torre. Les temperatures d'ebullició i el número de carbonis es recullen en la *taula 1.12.*

Tº EBULLICIÓ	ÀTOMS DE CARBONI	PRODUCTES OBTINGUTS
<30	D'1 A 5	Hidrocarburs lleugers
30-200	DE 5 A 12	Gasolines, naftes
200-300	DE 12 A 15	Querosè
300-400	DE 15 A 25	Gasoil
MÉS DE 400	MÉS DE 25	Lubricants, quitrà

Taula1.12 Relació del productes derivats del petroli i temperatura d'ebullició a la que s'obtenen

De la *taula 1.12* es dedueix que el gasoil presenta un perfil d'hidrocarburs de 15 a 25 carbonis; i les gasolines generalment són sotmeses a un craqueig on les llargues cadenes passen a ser alquilbenzens, dialquilbenzens i trialquilbenzens[112]. Aquesta barreja d'hidrocarburs és degradable en ambients aquàtics per microorganismes. Els bacteris que realitzen aquesta biodegradació comencen per cadenes mitjanament lineals, i continuen amb més estructures més ramificades com els isoprenoides pristà (*figura 1.30*) i fità (*figura. 1.31*) i finalment continuen amb hidrocarburs més complexes[113]

(alquilbenzens, alquilnaftalens, etc.) però amb molta més dificultat. Per tant, un gasoil més antic presentarà una concentració menor d'hidrocarburs lineals i ramificats.

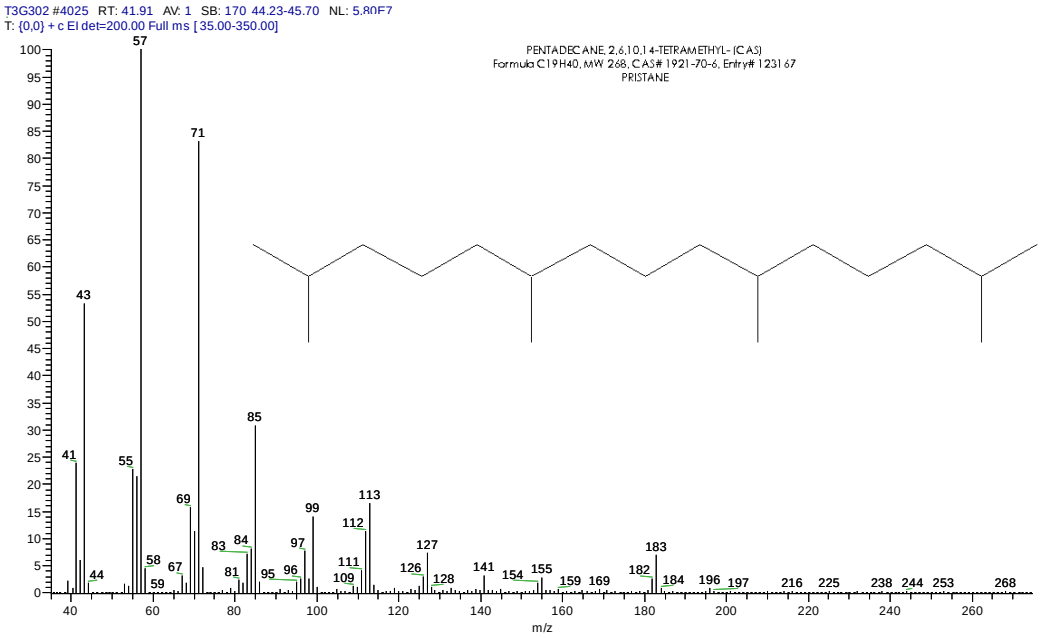


Fig.1.30 Espectre de masses i estructura del pristà

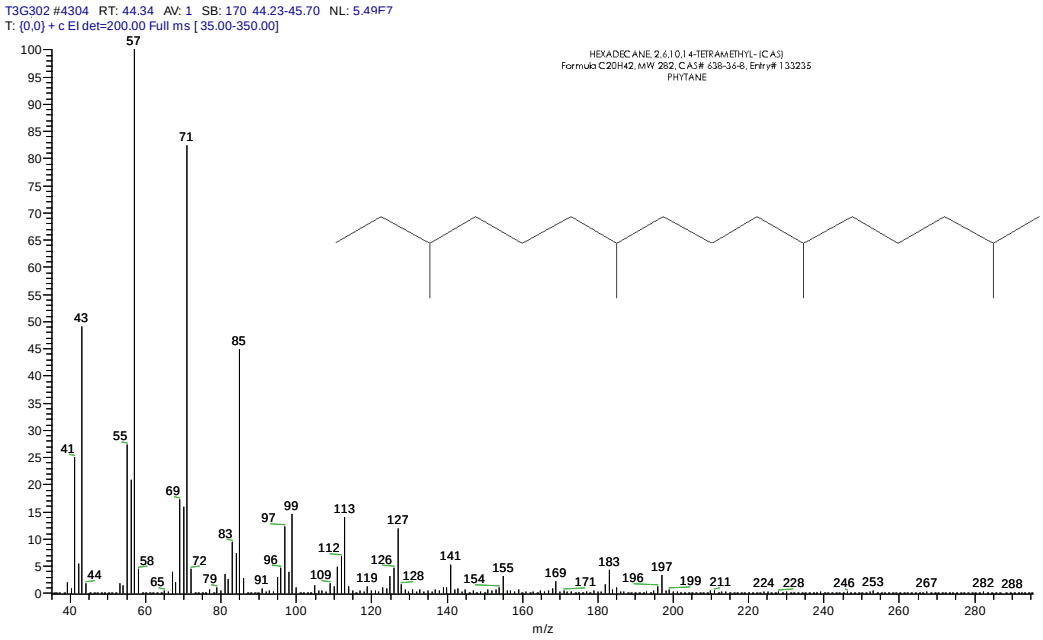


Fig.1.31 Espectre de masses i estructura del fità

b) Olor a "productes de neteja"

Durant l'emmagatzematge de les aigües envasades, tant en punts de venda com a casa del consumidor, les ampolles d'aigua poden estar exposades a una font d'olor tant potent com ho són els productes de neteja. Productes amb olors tan ofensives com per exemple el lleixiu o bé l'amoníac poden penetrar a través del tap de PE i contaminar les ampolles d'aigua. Els llindars d'olor en aire del lleixiu i l'amoníac es recullen en la *taula 1.13*[114].

COMPOSTOS	LLINDARS D'OLOR
NaClO	0,16-12 µg/L
NH_3	46,8 ppm

Taula 1.13 Llindars d'olor en aire del lleixiu i l'amoníac

1.3.2.2 Compostos introduïts pel consumidor

El consumidor, que és el responsable de valorar la qualitat de l'aigua, pot ser a la vegada el culpable de generar una mala olor. En el moment que s'obre una ampolla d'aigua, tot el que s'introdueixi es responsabilitat del consumidor. Les cases d'aigua quan reben reclamacions poden saber fàcilment si l'aigua ha estat en contacte amb la boca mitjançant una anàlisi per detectar α-amilasa, l'enzim més abundant en la saliva humana. Si surt positiu, descarten la reclamació doncs es considera que si el consumidor ha begut directament de l'ampolla pot haver aportat la seva flora microbiana a l'aigua. L'aigua no és estèril i conté microorganismes provinents de la pròpia font[115], o introduïts durant el procés d'embotellament[116], i s'ha estudiat que els microorganismes augmenten durant el seu emmagatzematge[117]. Si als microorganismes de la pròpia aigua s'afegeixen els de la boca, es pot arribar a crear un medi que generi males olors. Ara bé, una reclamació pot donar negatiu en la prova de la α-amilasa, però això no descarta que el comunidor hagi pogut introduir alguna substància per una altra via, ja que reomplir les ampolles d'aigua amb altres líquids és una pràctica bastant comú entre els consumidors.

1.4 EL MÓN DE L'AIGUA ENVASADA

Abans de finalitzar la introducció d'aquest treball es presenta un breu resum sobre la història de l'aigua envasada i sobre l'actualitat de les seves vendes.

1.4.1 Història i vendes de l'aigua envasada

Història

L'historia ja parla d'aigua envasada en l'època dels romans, que al ser molt aficionats als banys van explotar les fonts termals per banys medicinals introduint d'aquesta manera el comerç de les aigües medicinals. Al segle XVII, aquest comerç va tenir un augment, tot i que només a nivell local, i molt petit en comparació amb el comerç del vi. Malgrat que era un comerç encara molt incipient, Enric IV va dictar un reglament al 1605 de "l'activitat del comerç de les aigües minerals". Cap el segle XIX es quan neix realment la indústria de l'aigua embotellada, i es van començar a comercialitzar petites ampolles fetes artesanalment amb aigües termals, comerç impulsat per l'arribada del ferrocarril i que moltes fonts van aprofitar per vendre les seves aigües a farmàcies. Cal destacar les aigües carbogasoses de Vichy-Saint–Yorre, Vals, les aigües sulfatades de Vittel Aulus i les càlciques de Evian-les Bains. Els envasos en aquella època eren el fang cuit i gres (Vichy i Virttel), de vidre de color violeta (Uriage) o fosc (Challes), tan en format d'ampolla com de flascons amb tots tipus de capacitat. Però fins al 1960 no es pot parlar d'una indústria amb gran pes específic.

És el procés d'automatització de l'embotellament qui dona una empenta al negoci de l'aigua envasada. Fou al 1968 quan la casa Vittel va llençar al mercat la primera ampolla de gran capacitat (1,5 L) de vidre, seguida molt de prop per Contrexéville i Evian. I arrel de l'aparició del plàstic, l'industria de l'aigua embotellada va patir un creixement exponencial i van haver d'aparèixer assajos sistemàtics per verificar que la qualitat de l'aigua es conservava en aquests nous envasos. Els que es controlava eren els elements minerals, les substàncies orgàniques estranyes, les característiques organolèptiques i la permeabilitat dels nous envasos de plàstic[60].

Vendes

Des de fa unes dècades, el costum de beure aigua embotellada s'ha estès àmpliament. Això es reflecteix clarament en les estadístiques on es veu l'augment del consum d'aquest producte, tot i que el seu preu és molt més elevat que l'aigua de l'aixeta. Segons la OMS (Organització Mundial de la Salut), les persones, fins i tot en els països on hi ha servei públic d'aigua, es gasten mil vegades més diners en aigua embotellada que si la beguessin de la xarxa pública. A Europa es facturen 12,4 bilions d'euros corresponents a 54 bilions de litres d'aigua embotellada[118]. Al 2007 va començar una davallada de vendes a Espanya, però al 2014 s'ha registrat un creixement, trencant aquest tendència a la baixa[119].

Més de la meitat de l'aigua embotellada que es beu en el món és aigua preparada (59%) i la resta (41%) és aigua mineral o de brollador. A Europa aquestes xifres s'enfilen fins a un 83% d'aigua mineral en el total d'aigua embotellada[118], i a Espanya fins el 96%[120]. Un habitant europeu beu 103 L d'aigua envasada a l'any, mentre un espanyol en beu 113 L[118]. Espanya és el quart productor d'aigua envasada a Europa, darrera d'Itàlia,

Alemanya i França. En quan al consum, es troba dintre del cinc primers, darrera d'Itàlia, Alemanya, França i Àustria.

1.4.2 Tipus d'aigua de beguda

L'aigua que s'aporta al cos de manera directa és aigua de beguda, i en els països desenvolupats es classifica en dos grans grups:

- de consum públic
- envasada

Aigua de consum públic
Les aigües de consum públic són les aigües no envasades potables també anomenades "de l'aixeta", doncs arriben al consumidor mitjançant una xarxa de canonades fins a les llars i locals. Aquesta aigua pot ser superficial (rius, pantans, etc.) o subterrània, i generalment per assolir la qualificació de potable s'ha de sotmetre a uns processos cada cop més complexes de potabilització.

Bàsicament, tot el sistema d'abastament està constituït per quatre fases fonamentals: captació, tractament, distribució i disposició de les aigües. D'acord amb l'ús final de les aigües hauran d'acomplir uns requisits mínims de qualitat, depenent de si es tracta d'aigües de rec, aprofitament per l'energia, ús recreatiu, industrial o de consum humà. El tractament d'aigües té com a objectiu provocar els canvis físics, químics i biològics que transformen l'aigua natural en aigua potable. Atès que les aigües no són pures ni similars, els mètodes de tractament aplicats varien en cada cas particular. El mètode de tractament depèn de les característiques físico-químiques de l'aigua a tractar i de l'ús a que es destinarà. Fins i tot es pot donar el cas que un procés industrial requereixi mètodes de tractament més complexes i costosos que els que requeriria la mateixa aigua si fos pel consum humà.

Les aigües varien notablement en les seves característiques i així es troben aigües subterrànies i superficials de baixa mineralització i fàcil tractament o bé aigües d'alta mineralització i tractament difícil. I encara més; una sola font pot canviar les seves característiques amb el transcurs dels anys en funció dels canvis estacionals.

Com s'ha dit, l'aigua requereix un tractament diferent, però en general, les etapes en comú són les següents:

- Desinfecció
- Coagulació
- Floculació
- Sedimentació
- Estabilització
- Filtració

***a) Desinfecció*:** la presència d'infinitat de microorganismes (gran quantitat d'ells indispensables en l'aigua potable) en les aigües per diferents raons fa necessari un

procés de desinfecció entre els quals es poden mencionar la cloració, ozonització, addició de permanganat potàssic, etc. Aquests processos tenen com a objectiu destruir la matèria orgànica. En resum, és l'addició d'un reactiu bactericida per aconseguir que una aigua acompleixi els requisits sanitaris.

b) Coagulació: els reactius emprats en la desinfecció es transformen generalment i teòricament en l'hidròxid insoluble del metall, i s'ha de procurar la seva màxima eliminació. La coagulació serveix per neutralitzar la càrrega negativa de la matèria col·loïdal que hi ha a l'aigua i la desestabilitza i forma un coàgul insoluble. El metall coagulant neutralitza els col·loides i el coàgul format adsorbeix la terbolesa.

***c) Floculació*:** es dona un cop formats els coàguls, per facilitar la separació sòlid–líquid que es farà en la sedimentació. Els reactius per a la floculació aglomeren diversos coàguls, els fan més compactes i densos, facilitant la sedimentació.

d) Sedimentació: és la etapa on s'ha de realitzar la separació sòlid-líquid. S'elimina el color (generat normalment per la matèria orgànica) i la terbolesa (generada pels coàguls de fases anteriors).

e) Filtració: procés físic que reté els compostos encara no eliminats.

Tot tractament de l'aigua, en un moment o un altre, requereix l'addició d'un producte químic per a la desinfecció, i és conegut que es generen els anomenats subproductes de desinfecció dels quals ja se'n ha parlat abastament. En funció del producte de desinfecció emprat en el tractament de l'aigua, es generen diferents tipus de DBPs. Alguns d'aquests subproductes, tot i estar a concentracions de l'ordre de µg/L o fins i tot ng/L, poden variar les propietats organolèptiques de l'aigua aportant mal gust i olor. Per eliminar els DBPs existeixen diferents opcions com utilitzar un filtre de grànuls de carbó activat (GAC)[121].

Aigua envasada

Dintre d'aquest tipus d'aigua es pot fer una subclassificació:

- a) Aigua mineral natural
- b) Aigua de font
- c) Aigua preparada

a) Aigua mineral natural

També anomenada "de taula". El seu origen és l'aigua de pluja que, al infiltrar-se en el terreny a través de les roques, va dissolent els materials que travessa, arrossegant pel camí els minerals que passaran a formar part de la seva composició i aportaran beneficis per a la salut. És condició indispensable que sigui bacteriològicament sana. Aquesta aigua ha de sorgir d'una font subterrània que brolli d'una deu natural o perforada. Se li poden aplicar tractaments físics com l'oxigenació, decantació o filtració per separar elements naturals indesitjables. També s'hi permet l'addició o eliminació d'anhídrid carbònic, però està prohibit l'ús de substàncies per desinfectar o bé per modificar el contingut microbià. Dintre d'elles es troben les aigües mineromedicinals que tenen una alta mineralització que li aporta les propietats terapèutiques. Depenent dels minerals

que tinguin es poden anomenar com es resumeix en la *taula 1.14* segons la directiva 54/2009[122].

Denominació	Criteri
Mineralització molt feble	Fins 50 mg/L de residu sec
Oligometàl·lics o de mineralització feble	Fins 500 mg/L de residu sec
Mineralització forta	>1500 mg/L de residu sec
Bicarbonatada	>600 mg/L de bicarbonat
Sulfatada	>200 mg/L de sulfats
Clorurada	>200 mg/L de clorurs
Càlcica	> 150 mg/L de calci
Magnèsica	> 50 de magnesi
Fluorada	> 1 mg/L de fluorur
Ferruginosa	> 1 mg/L de ferro bivalent
Acidulada	> 250mg/L de CO_2 lliure
Sòdica	> 200 mg/L de sodi
Per aliments infantils	___
Per dietes pobres en sodi	Fins 20 mg/L de sodi
Laxants	___
Diürètica	_____

Taula.1.14 Criteris per anomenar les aigües minerals

b) Aigua de Font

És l'aigua potable d'origen subterrani que pot ser captada o bé emergeix de forma espontània a la superfície de la terra. També se li poden aplicar el mínims tractaments físics. La gran diferència amb l'aigua mineral natural és que no té cap acció específica sobre l'organisme.

c) Aigua preparada.

Són les aigües envasades que han estat sotmeses a tractaments autoritzats físics i químics per tal d'arribar a reunir les característiques necessàries. Tenen dos fonts d'origen; de font o bé de la xarxa de distribució pública. Des de l'any 2010 tenen una reglamentació específica en el Reial Decret 1799/2010[123].

1.4.3 Procés productiu de l'aigua envasada

L'aigua mineral es pot trobar a la superfície com a font o bé en aqüífers subterranis. En el cas que es trobi en la superfície farà falta adequar la font, i si està sota terra, caldran galeries de drenatge o sondejos verticals amb profunditat variables. En tots els casos

s'han d'emprar materials, bombes i canonades amb certificació alimentària sent el més comú l'acer inoxidable, a l'igual que totes les canonades necessàries per transportar l'aigua fins la planta d'embotellament. Abans de ser emmagatzemada, l'aigua s'ha de filtrar amb l'objectiu de poder eliminar tot allò superior a 1 µm, però els filtres inferiors a 0,22 µm estan prohibits. L'aigua restarà emmagatzemada en dipòsits d'acer inoxidable fins el moment d'envasar-la, procés que es farà en una sala blanca, a temperatura ambient, però vigilant de no superar els 20 ºC. Si l'envàs són ampolles de vidre, es netegen i esbandeixen a la mateixa planta si són reciclades i només s'esbandeixen si són noves[120]. En el cas d'ampolles de plàstic, es bufen en la mateixa planta amb aire estèril i just al moment d'envasar; atès que transportar o guardar ampolles en sitges no està permès. Aquest procés de bufat pot ser de dos tipus:

- Injecció bufat: consisteix en escalfar una preforma similar a un tub d'assaig i introduir-la en un motlle que té la forma de l'ampolla desitjada. Tot seguit s'injecta aire a pressió de forma que la resina s'expandeix i adquireix la forma del motlle. És el procés majoritari en la fabricació d'ampolles PET.

- Extrusió-bufat**:** És similar a la injecció-bufat, però en aquests cas la preforma és un tub format per extrusió (parison) el qual es tanca per sota degut al pinçament hermètic que del motlle de l'ampolla. Un cop tallat, s'injecta aire en el parison perquè adquireixi la forma del motlle, es deixa refredar i s'expulsa.

Un cop bufades les ampolles s'omplen amb l'aigua mineral i es taponen (amb un tap hermètic i inviolable), s'enganxa l'etiqueta i es marca el lot, on s'ha d'indicar la data de consum preferent i el lot de fabricació. Avui dia els processos d'emplenament d'ampolles estan controlats electrònicament; de manera que si es detecta un mal etiquetat, falta del tap, nivell incorrecte d'aigua o qualsevol anomalia, l'ampolla defectuosa es retirada de la línia de producció[124]. Finalment, les ampolles s'agrupen i s'empaqueten en paquets de plàstic amb nansa o caixes de cartó. Abans de l'embotellament, l'aigua serà sotmesa a un seguit de tests d'olor, color, gust, terbolesa i materials visibles establerts al Reial Decret 1074/2002[125]. Menció apart mereix el control de la microbiologia de l'aigua, recollida en el Reial Decret 1798/2010[126], on s'estableix que:

- En el punts de captació d'aigua el contingut total de microorganismes revivificables no haurà de superar 20 colònies per mL després d'una incubació a 20-22 ºC durant 72 hores o bé a 5 colònies per mL després d'una incubació a 37 ºC durant 24 hores.
- En l'envàs (passades 12 hores a una temperatura de 1-4 ºC), els microorganismes revivificables no han de sobrepassar en contingut del punt de recollida 100 ufc/mL incubats a 20-22 ºC durant 72 hores o bé a 5 ufc/mL després d'una incubació a 37 ºC durant 24 hores.
- Tant en el els punt de recollida com durant la comercialització, en l'aigua mineral no han d'haver present paràsits, microorganismes patògens, *escherichia coli* i altres coliformes i d'estreptococos fecals en 250 mL, anaerobis sulfit reductors esporulats en 50mL de mostra i *pseudomina aeruginosa* en 250 mL.

El diagrama de flux del procés productiu es mostra en la *figura 1.32*.

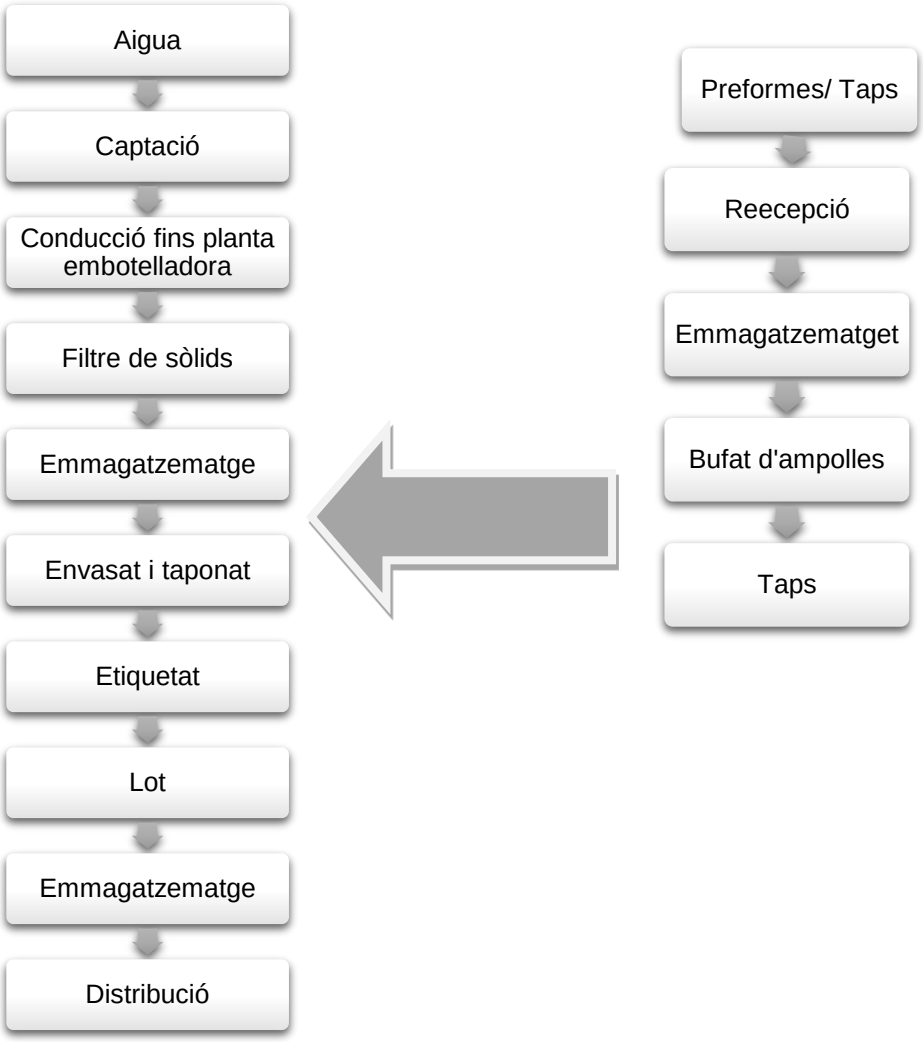


Fig.1.32 Procés productiu de l'aigua envasada

1.4.4 Legislació de l'aigua envasada

Les aigües envasades són un producte complex que ha de complir molts requisits per arribar als consumidors, doncs a més de ser un producte alimentari, és un recurs miner. Depenent del tipus d'aigua (mineral natural, de font o preparada) caldran uns reconeixements legals i compliments d'unes característiques generals diferents. Actualment la normativa europea relativa a aigües envasades es basa en dos directives principals, basades en la directiva 80/777/CEE[127].

> *Directiva 2009/54/CE*[122] *del 18 de juny de 2009* relativa l'explotació i comercialització d'aigües minerals naturals aigües.
>
> *Directiva 2003/40/CE*[128] *del 16 de maig de 2003 que estableix la llista, els límits de concentració i les indicacions de l'etiquetat per als components de les aigües minerals naturals, així com les condicions d'utilització de l'aire enriquit amb ozó per al tractament de les aigües minerals i les aigües de font.*

Aquestes directives es transposen a Espanya en el següent Reial Decret:

Reial Decret 1798/2010 que regula l'explotació i comercialització d'aigües minerals naturals aigües de font envasades per consum humà

REFERÈNCIES

1. Doria, M. de F., Pidgeon, N. & Hunter, P. R. Perceptions of drinking water quality and risk and its effect on behaviour: A cross-national study. *Sci. Total Environ.* **407,** 5455–5464 (2009).

2. UNEP. *The implications to the Montreal Protocol of the Inclusion of HFCS and PFCS in the Kyoto Protocol.* (1999).

3. WEF-ASCE. *Toxic air emissions from wastewater treatment facilities.* (1995).

4. Escales, A. Estudi de compostos volàtils orgànics en una estació depuradora d'aigües residuals. (Universitat Politècnica de Catalunya, 2002).

5. AENOR. *UNE-EN 1622:2007: Calidad del agua. Determinación del umbral de olor (TON) y del umbral de sabor (TFN)*. (2007).

6. Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W. & Greenberg, A. E. in *ProcAmerPubHhealth Ass* **4,** (1999).

7. Brattoli, M. *et al.* Odour Detection Methods: Olfactometry and Chemical Sensors. *Sensors* **11,** 5290–5322 (2011).

8. Capone, S. *et al.* Aroma analysis by GC/MS and electronic nose dedicated to Negroamaro and Primitivo typical Italian Apulian wines. *A Spec. Issue Honour Profr. A. D'Amico* **179,** 259–269 (2013).

9. Stuetz, R. M., Fenner, R. A. & Engin, G. Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H2S analysis and olfactometry. *Water Res.* **33,** 453–461 (1999).

10. Suffet, I. H., Mallevialle, J. & Kawczynski, E. *Advances in Taste-and-odor Treatment and Control*. (American Water Works Association, 1995).

11. Suffet, I. H. & Rosenfeld, P. The anatomy of odour wheels for odours of drinking water, wastewater, compost and the urban environment. *Water Sci. Technol.* **55,** 335 (2007).

12. Mallevialle, J. S. *Identificaction and treatment of Tastes and Odors in Drinking Water*. (American Water Works Association Research Foundation, 1987).

13. Gerber, N. N. & Lechevalier, H. A. Geosmin, an earthly-smelling substance

isolated from actinomycetes. *Appl. Environ. Microbiol.* **13,** 935–938 (1965).

14. Young, W. F., Horth, H., Crane, R., Ogden, T. & Arnott, M. Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. *Water Res.* **30,** 331–340 (1996).

15. Rashash, D., Hoehn, R., Dietrich, A., Grizzard, T. & Parker, B. *Identification and Control of Odorous Algal Metabolites*. *AWWA Research Foundation and American Water Works Association* (AWWARF, 1996).

16. Malleret, L., Bruchet, A. & Hennion, M. C. Picogram Determination of 'Earthy-Musty' Odorous Compounds in Water Using Modified Closed Loop Stripping Analysis and Large Volume Injection GC/MS. *Anal. Chem.* **73,** 1485–1490 (2001).

17. Mallevialle, J. & Suffet, I. H. *Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Water*. (American Water Works Association Research Foundation, 1987).

18. Khiari, D., Suffet, I. H. & Barrett, S. E. The determination of compounds causing fishy/swampy odors in drinking water supplies. *Water Sci. Technol.* **31,** 105–112 (1995).

19. Lloyd, S. W., Lea, J. M., Zimba, P. V & Grimm, C. C. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures. *Water Res.* **32,** 2140–2146 (1998).

20. Watson, S. B., Brownlee, B., Satchwill, T. & Hargesheimer, E. E. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME. *Water Res.* **34,** 2818–2828 (2000).

21. Medsker, L. L., Jenkins, D. & Thomas, J. F. Odorous compounds in natural waters. An earthy-smelling compound associated with blue-green algae and actinomycetes. *Environ. Sci. Technol.* **2,** 461–464 (1968).

22. Rosen, A. A., Mashni, C. I. & Safflerman, R. S. Recent developments in the chemistry of odour in water: the cause of earthy musty odour. *Wat. Treat. Exam* **19,** 106–114 (1970).

23. Tabachek, J. L. & Yurkowski, M. M. Isolation and identification of blue-green algae producing geosmin and 2-methylisoborneol in saline lakes in Manitoba. *J. Fish. Res. Board Can* **33,** 25–35 (1976).

24. Hosaka, M., Murata, K., Iikura, Y., Oshimi, A. & Udagawa, T. Off-flavor problem in drinking water of Tokyo arising from the occurrence of musty odor in a downstream tributary. *Water Sci. Technol.* **31,** 29–34 (1995).

25. Maga, J. A. & Katz, I. Pyrazines in foods: An update. *C R C Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **16,** 1–48 (1982).

26. Mottram, D. S., Patterson, R. L. S. & Warrilow, E. 2,6-dimethyl-3-methoxypirazine: a microbiolocically-produced compound with an obnoxious odour. *Chem. Ind.* 448–449 (1984).

27. Schulz, S., Fuhlendorff, J. & Reichenbach, H. Identification and synthesis of volatiles released by the myxobacterium Chondromyces crocatus. *Tetrahedron* **60,** 3863–3872 (2004).

28. Shibamoto, T. Odor Threshold of Some Pyrazines. *J. Food Sci.* **51,** 1098–1099 (1986).

29. Wagner, R., Czerny, M., Bielohradsky, J. & Grosch, W. Structure-odour-activity relationships of alkylpyrazines. *Zeitschrift für Leb. und -forsch. A* **208,** 308–316 (1999).

30. Masuda, H. & Mihara, S. Preparation and odor evaluation of both enantiomers of alkoxypyrazines. *Agric. Biol. Chem.* **52,** 3367–3368 (1989).

31. Sala, C., Mestres, M., Martí, M. P., Busto, O. & Guasch, J. Headspace solid-phase microextraction analysis of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in wines. *J. Chromatogr. A* **953,** 1–6 (2002).

32. Prouteau, C. *et al.* Improving headspace-solid-phase microextraction of 3-isobutyl-2-methoxypyrazine by experimental design with regard to stable isotope dilution gas chromatography–mass spectrometric analysis of wine. *Pap. Present. 3rd Symp. Vino Anal. Sci. Aveiro, Port. 10-12 July 2003* **513,** 223–227 (2004).

33. Heymann, H., Noble, A. C. & Boulton, R. B. Analysis of methoxypyrazines in wines. 1. Development of a quantitative procedure. *J. Agric. Food Chem.* **34,** 268–271 (1986).

34. Ginzburg, B. *et al.* Identification of oligosulfide odorous compounds and their source in the Lake of Galilee. *Water Res.* **32,** 1789–1800 (1998).

35. Wajon, J. E. & Heitz, A. The reactions of some sulfur compounds in water supplies in Perth, Australia. *Water Sci. Technol.* **31,** 87–92 (1995).

36. Wajon, J. E., Alexander, R., Kagi, R. I. & Kavanagh, B. Dimethyl trisulphide and objectionable odours in potable water. *Chemosphere* **14,** 85–89 (1985).

37. Ginzburg, B., Chalifa, I., Hadas, O., Dor, I. & Lev, O. Formation of dimethyloligosulfides in lake kinneret. *Water Sci. Technol.* **40,** 73–78 (1999).

38. Buttery, R. G., Guadagni, D. G., Ling, L. C., Seifert, R. M. & Lipton, W. Additional volatile components of cabbage, broccoli, and cauliflower. *J. Agric. Food Chem.* **24,** 829–832 (1976).

39. Fors, S. in *The Maillard Reaction in Foods and Nutrition* (eds. Waller, G. R. & Feather, M. S.) **215,** 12–185 (American Chemical Society, 1983).

40. Wilber, C. G. Toxicology of selenium: a review. *Clin. Toxicol* **17,** 171–230 (1980).

41. Bujdoš, M., Muľová, A., Kubová, J. & Medveď, J. Selenium fractionation and speciation in rocks, soils, waters and plants in polluted surface mine environment. *Environ. Geol.* **47,** 353–360 (2005).

42. Zieve, R. & Peterson, P. J. Sorption of dimethylselenide by soils. *Soil Biol. Biochem.* **17,** 105–107 (1985).

43. Karlson, U., Frankenberger, W. T. & Spencer, W. F. Physicochemical properties of dimethyl selenide and dimethyl diselenide. *J. Chem. Eng. Data* **39,** 608–610 (1994).

44. Zhang, Y. & Frankenberger Jr., W. T. Fate of Dimethyldiselenide in Soil. *J Env. Qual* **31,** 1124–1128 (2002).

45. Zieve, R. & Peterson, P. J. Factors influencing the volatilization of selenium from soil. *Sci. Total Environ.* **19,** 277–284 (1981).

46. Fan, T. W. M., Lane, A. N. & Higashi, R. M. Selenium biotransformations by a euryhaline microalga isolated from a saline evaporation pond. *Environmntal Sci. Technol.* **31,** 569–576 (1997).

47. Challenger, F. A trail of research in sulfur chemistry and metabolism and related fields. *Arch. Biochem. Biophys.* **43,** 251–252 (1953).

48. Reamer, D. C. & Zoller, W. H. Selenium biomethylation products from soil and sewage sludge. *Science* **208,** 500–2 (1980).

49. McCarthy, S., Chasteen, T., Marshall, M., Fall, R. & Bachofen, R. Phototrophic bacteria produce volatile, methylated sulfur and selenium compounds. *FEMS Microbiol. Lett.* **112,** 93–97 (1993).

50. Doran, J. W. Microorganisms and the biological cycling of selenium. *Adv. Microb. Ecol.* **6,** 17–32 (1982).

51. Dungan, R. S. & Frankenberger, W. T. Factors affecting the volatilization of dimethylselenide by Enterobacter cloacae SLD1a-1. *Soil Biol. Biochem.* **32,** 1353–

1358 (2000).

52. Flury, M., Frankenberger, W. T. & Jury, W. A. Long-term depletion of selenium from Kesterson dewatered sediments. *Sci. Total Environ.* **198,** 259–270 (1997).

53. Ranjard, L., Nazaret, S. & Cournoyer, B. Freshwater bacteria can methylate selenium through the thiopurine methyltransferase pathway. *Appl. Environ. Microbiol.* **69,** 3784–90 (2003).

54. Ansede, J. H. & Yoch, D. C. Comparison of selenium and sulfur volatilization by dimethylsulfoniopropionate lyase (DMSP) in two marine bacteria and estuarine sediments. *FEMS Microbiol. Ecol.* **23,** 315–324 (1997).

55. Neumann, P. M., De Souza, M. P., Pickering, I. J. & Terry, N. Rapid microalgal metabolism of selenate to volatile dimethylselenide. *Plant. Cell Environ.* **26,** 897–905 (2003).

56. Guo, X., Sturgeon, R. E., Mester, Z. & Gardner, G. J. UV light-mediated alkylation of inorganic selenium. *Appl. Organomet. Chem.* **17,** 575–579 (2003).

57. Hand, R. J. & Tadjiev, D. R. Mechanical properties of silicate glasses as a function of composition. *J. Non. Cryst. Solids* **356,** 2417–2423 (2010).

58. Jiang, Z. & Zhang, Q. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach. *Prog. Mater. Sci.* **61,** 144–215 (2013).

59. Elliott, E. *Polymers and People: An Informal History*. (Chemical Heritage Foundation, 2005).

60. Tampo, D. *Aguas Envasadas*. (Limusa, 1999).

61. Gnauck, B. & Fründt, P. *Iniciación a la química de los plásticos*. (1992).

62. EU. Comission regulation (EU) No 10/2011 ofJanuary 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Off. J. Eur. Com.* **1,** 1–45 (2011).

63. Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M.-C. & Etienne, S. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Res.* **46,** 571–83 (2012).

64. Mora, J. S. Comportamiento térmico y mecánico del poli (etilén tereftalato)(PET) modificado con resinas poliméricas basadas en bisfenol-A. (2003).

65. Painter, P. C. & Coleman, M. M. *Essentials of Polymer Science and Engineering*. (DEStech Publications, Inc, 2008).

66. Welle, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. *Resour. Conserv. Recycl.* **55,** 865–875 (2011).

67. Holland, B. J. & Hay, J. N. Analysis of comonomer content and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate). *Polymer (Guildf).* **43,** 1797–1804 (2002).

68. Dzięciol, M. & Trzeszczyński, J. Volatile products of poly(ethylene terephthalate) thermal degradation in nitrogen atmosphere. *J. Appl. Polym. Sci.* **77,** 1894–1901 (2000).

69. Amoore, J. E. & Hautala, E. Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J. Appl. Toxicol.* **3,** 272–290 (1983).

70. Leffingwell, J. C. Leffingwell & Associates. *http://www.leffingwell.com* (2015).

71. Cao, X.-L. Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1178,** 231–8 (2008).

72. Bosnir, J. *et al.* Migration of phthalates from plastic products to model solutions. *Coll. Antropol.* **27,** 23–30 (2003).

73. Schmid, P., Kohler, M., Meierhofer, R., Luzi, S. & Wegelin, M. Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? *Water Res.* **42,** 5054–5060 (2008).

74. Leivadara, S. V, Nikolaou, A. D. & Lekkas, T. D. Determination of organic compounds in bottled waters. *Food Chem.* **108,** 277–286 (2008).

75. Casajuana, N. & Lacorte, S. Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia* **57,** 649–655 (2003).

76. Ceretti, E. *et al.* Comparative assessment of genotoxicity of mineral water packed in polyethylene terephthalate (PET) and glass bottles. *Water Res.* **44,** 1462–70 (2010).

77. Guart, A., Bono-Blay, F., Borrell, A. & Lacorte, S. Migration of plasticizers phthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk. *Food Addit. Contam. Part A. Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* **28,** 676–85 (2011).

78. Montuori, P., Jover, E., Morgantini, M., Bayona, J. M. & Triassi, M. Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles. *Food Addit. Contam. Part A. Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* **25,** 511–8 (2008).

79. Higuchi, A. *et al.* Separation of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation: Dioctylphthalate and butylated hydroxytoluene in mineral water. *J. Appl. Polym. Sci.* **94,** 1737–1742 (2004).

80. Hirayama, K., Tanaka, H., Kawana, K., Tani, T. & Nakazawa, H. Analysis of plasticizers in cap-sealing resins for bottled foods. *Food Addit. Contam.* **18,** 357–62 (2001).

81. Fankhauser-Noti, A. & Grob, K. Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate: investigation of the sources, tips and tricks. *Anal. Chim. Acta* **582,** 353–60 (2007).

82. Rettinger, K., Burschka, C., Scheeben, P., Fuchs, H. & Mosandl, A. Chiral 2-alkylbranched acids, esters and alcohols. Preparation and stereospecific flavour evaluation. *Tetrahedron: Asymmetry* **2,** 965–968 (1991).

83. Monteiro, M., Nerín, C. & Reyes, F. G. Determination of UV stabilizers in PET bottles by high performance-size exclusion chromatography. *Food Addit. Contam.* **13,** 575–86 (1996).

84. Buiarelli, F., Cartoni, G. & Coccioli, F. HPLC and GC-MS detection of compounds released to mineral waters stored in plastic bottles of PET and PVC. *Ann. Chim.* **83,** 93–104 (1993).

85. Strube, A., Buettner, A. & Groetzinger, C. Characterization and identification of a plastic-like off-odor in mineral water. *Water Sci. Technol. Water Supply* **9,** 299 (2009).

86. Tombesi, N. B., Freije, R. H. & Augusto, F. Factorial experimental design optimization of solid phase microextraction (SPME) conditions for analysis of butylated hydroxytoluene (BHT) in bottled water. *J. Braz. Chem. Soc.* **15,** 658–663 (2004).

87. Timothy P. McNeal *et al. Analysis of Environmental Endocrine Disruptors*. **747,** (American Chemical Society, 1999).

88. Loos, R., Hanke, G., Umlauf, G. & Eisenreich, S. J. LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters. *Chemosphere* **66,** 690–9 (2007).

89. Baugros, J.-B. *et al.* Optimisation of pressurised liquid extraction by experimental design for quantification of pesticides and alkyl phenols in sludge, suspended materials and atmospheric fallout by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1216,** 4941–9 (2009).

90. Amiridou, D. & Voutsa, D. Alkylphenols and phthalates in bottled waters. *J. Hazard. Mater.* **185,** 281–6 (2011).

91. Li, X., Ying, G.-G., Su, H.-C., Yang, X.-B. & Wang, L. Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environ. Int.* **36,** 557–62 (2010).

92. Sax, L. Polyethylene terephthalate may yield endocrine disruptors. *Environ. Health Perspect.* **118,** 445–8 (2010).

93. BOE. *Real Decreto 847/2011, de 17 de junio, por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos*. (2011).

94. Pinnick, D. V & Durham, B. Método para lavar botellas. 1440–1445 (1984).

95. Senior, D. A. G. & Ashurst, P. R. *Tecnología del agua embotellada*. (Editorial Acribia, 2001).

96. BOE. *Real Decreto 1164/1991, de 22 de julio, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de aguas de bebida envasada*. 24818–24825 (1991).

97. Cidu, R., Frau, F. & Tore, P. Drinking water quality: Comparing inorganic components in bottled water and Italian tap water. *J. Food Compos. Anal.* **24,** 184–193 (2011).

98. Dion-Fortier, A., Rodriguez, M. J., Sérodes, J. & Proulx, F. Impact of water stagnation in residential cold and hot water plumbing on concentrations of trihalomethanes and haloacetic acids. *Water Res.* **43,** 3057–3066 (2009).

99. Levesque, S., Rodriguez, M. J., Serodes, J., Beaulieu, C. & Proulx, F. Effects of indoor drinking water handling on trihalomethanes and haloacetic acids. *Water Res.* **40,** 2921–2930 (2006).

100. Zularisam, A. W., Ismail, A. F. & Salim, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. *Desalination* **194,** 211–231 (2006).

101. Richardson, S. D., J. E. Simmons, J. E. & Rice, G. DBPs: The Next Generation. *Environ. Sci. Technol.* **36,** 198A–205A (2002).

102. Faust, S. D. & Aly, O. M. *Chemistry of Water Treatment, Second Edition*. (CRC Press, 1998).

103. Cancho, B., Fabrellas, C., Diaz, A., Ventura, F. & Galceran, M. T. Determination of the Odor Threshold Concentrations Of Iodinated Trihalomethanes in Drinking Water. *J. Agric. Food Chem.* **49,** 1881–1884 (2001).

104. Villanueva, C. M. *et al.* Disinfection byproducts and bladder cancer: a pooled analysis. *Epidemiology* **15,** 357–367 (2004).

105. Graves, C. G., Matanoski, G. M. & Tardiff, R. G. Weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposure to disinfection by-products: a critical review. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **34,** 103–124 (2001).

106. Nieuwenhuijsen, M. J., Toledano, M. B., Eaton, N. E., Fawell, J. & Elliott, P. Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occup. Environ. Med.* **57,** 73–85 (2000).

107. Bove, F., Shim, Y. & Zeitz, P. Drinking water contaminants and adverse pregnancy outcomes: a review. *Environ. Health Perspect.* **110,** 61 (2002).

108. BOE. *Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. 7228–7245 (2003).

109. Dell'Erba, A., Falsanisi, D., Liberti, L., Notarnicola, M. & Santoro, D. Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. *Desalination* **215,** 177–186 (2007).

110. Benanou, D., Acobas, F. & Sztajnbok, P. Analysis of haloacetic acids in water by a novel technique: simultaneous extraction– derivatization. *Water Res.* **32,** 2798–2806 (1998).

111. Zhang, X. & Minear, R. A. Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water. *Water Res.* **36,** 3665–3673 (2002).

112. Battin-Leclerc, F. *et al.* The oxidation of large alkylbenzenes: an experimental and modeling study. *Proc. Combust. Inst.* **35,** 349–356 (2015).

113. Cheng, B., Wang, T., Huang, H., Wang, G. & Simoneit, B. R. T. Ratios of low molecular weight alkylbenzenes (C0–C4) in Chinese crude oils as indicators of maturity and depositional environment. *Org. Geochem.* **88,** 78–90 (2015).

114. Leonardos, G., Kendall, D. & Barnard, N. Odor Threshold Determinations of 53 Odorant Chemicals. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **19,** 91–95 (1969).

115. Rosenberg, F. A. The microbiology of bottled water. *Clin. Microbilogy Newsl.* **25,** 41–44 (2003).

116. Warburton, D. W. Methodology for screening bottled water for the presence of indicator and pathogenic bacteria. *Food Microbiol.* **17,** 3–12 (2000).

117. Warburton, D. *et al.* A further review of the microbiological quality of bottled water sold in Canada: 1992–1997 survey results. *Int. J. Food Microbiol.* **39,** 221–226 (1998).

118. EFBW. European Federation of Bottled Water. *http://www. efbw.eu/* (2015).

119. EFECOM. Las ventas de agua embotellada en España aumentan un 2 % en 2014. *La Vanguardia Economia* (2015).

120. ANEABE. *Las aguas de bebida envasada*. (2012).

121. Capar, G. & Yetiş, U. Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. *Water Res.* **36,** 1379–84 (2002).

122. EC. *Directive 2009/54/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on the exploitation and marketing of natural mineral waters*. 45–58 (Official Journal L 164, 2009).

123. BOE. *Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano*. (2010).

124. Garcia, C. *Pliego de condiciones para la Obtención de la Marca 'Calidad Certificada' para el producto agroalimentario agua mineral natural*. (2008).

125. BOE. *Real Decreto 1074/2002, de 18 de octubre, por el que se regula el proceso de elaboración, circulación y comercio de aguas de bebida envasadas*. 37934–37949 (2002).

126. BOE. *Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano*. 6111–6133 (2010).

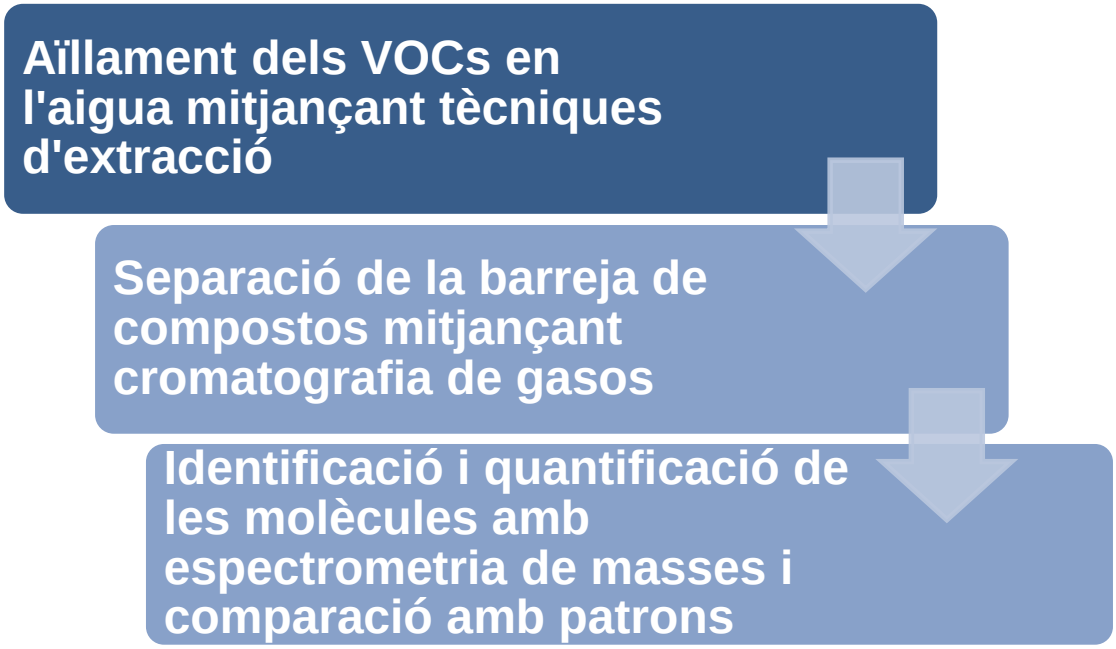
127. CEE. *Directiva 80/777/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1980, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre explotación y comercialización de aguas minerales naturales*. (1980).

128. EC. *Commission Directive 2003/40/EC of 16 May 2003 establishing the list, concentration limits and labelling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions for using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral water*. (2003).

2 METODOLOGIA ANALÍTICA

2.1 ETAPES DE LA METODOLOGIA

La metodologia seguida per poder determinar els compostos susceptibles de generar males olors es resumeix en tres etapes bàsiques, que marquen la progressió d'aquest capítol:



La primera etapa consisteix en buscar aquell mètode que permeti obtenir determinats VOCs després de comparar el rendiments de diverses tècniques. S'obté una mescla de tots ells i que és representativa de la composició present en la mostra d'aigua sotmesa a anàlisi.

Una vegada s'han aïllat aquests compostos es passa a l'etapa de la seva separació i identificació. Tractant-se de compostos volàtils o semivolàtils, la millor tècnica sens dubte és la cromatografia de gasos, que permet separar els diferents components de la mescla obtinguda en la primera etapa.

Finalment, un cop separats els compostos aïllats, es procedeix a la seva identificació mitjançant l'espectrometria de masses, que actua com a detector dels compostos separats per cromatografia de gasos. Per corroborar la identificació obtinguda, es comparen els espectres amb els dels patrons. La identificació i quantificació seria la tercera i última etapa de la metodologia.

2.2 TÈCNIQUES D'EXTRACCIÓ

Com ja és conegut, la majoria de les tècniques d'extracció de compostos orgànics volàtils (VOCs) o bé semivolàtils (SVOCs) (a partir d'ara tots dos seran descrits com a VOCs) es basen en unes propietats comunes a tots aquests compostos i que són la seva baixa o quasi nul·la solubilitat en aigua i la seva relativament elevada pressió de vapor. Això ha fet que s'hagin desenvolupat diferents tècniques que es basen en alguna d'aquestes propietats o en la combinació de totes dues.

La naturalesa de les tècniques d'extracció fa que, tant qualitativament com quantitativa, els resultats no siguin els mateixos quan s'apliquen sobre la mateixa mostra. Si es té en compte la quantitat d'extracte que s'obté segons una tècnica o una altra, es disposarà d'una sola possibilitat d'injecció (cas de SPME) o bé d'una quantitat que permet fer un seguit d'anàlisis cromatogràfiques (CLSA, SDE, P&T). A continuació es mostra el llistat de les tècniques emprades per l'extracció dels VOCs en aquest estudi:

- *Closed Loop Stripping Analysis* (CLSA)
- *Solid Phase Microextracion* (SPME)
- *Purge and Trapp* (P&T)
- *Simultaneous Distillation-Extraction* (SDE), també conegut com mètode de *Likens-Nickerson*

Tenint en compte el comportament i els resultats de les diferents tècniques, tot i que s'ha treballat majoritàriament amb CLSA, també s'han aplicat les altres tècniques indicades amb dos objectius:

- comparar els resultats obtinguts per diferents tècniques d'extracció
- davant d'un compost o família de compostos, aplicar la tècnica més eficaç per extreure'ls

S'han descartat altres tècniques d'extracció degut a la seva poca fiabilitat en els seus resultats com pot ser el cas de l'extracció líquid-líquid, que comporta la utilització de quantitats de dissolvents que poden introduir artefactes no desitjats en cap extracció.

2.2.1 *Closed Loop Stripping Analysis* (CLSA)

La capacitat d'analitzar a nivell de traces els contaminants orgànics en aigua ha estat limitada, en part, per les tècniques de concentració. El desenvolupament del mètode d'extracció per arrossegament en circuit tancat (CLSA), ha permès l'anàlisi quantitativa i semiquantitativa dels compostos orgànics de pes i volatilitat mitja en matrius aquoses, i s'han assolit límits de detecció (LDs) de l'ordre del ng/L amb recuperacions al voltant del 80%, o fins i tot del 100%.

El primer en desenvolupar el mètode CLSA fou K. Grob al 1973[1]. Mentre als Estats Units tenien reticències en acceptar-lo, a Europa va assolir popularitat ràpidament i va ser adaptat comercialment per l'empresa suïssa Brechbühler, A.G. Per utilitzar aquest mètode per l'aïllament de compostos causants d'olor a terra mullada, Krasner[2] i els seus

col·laboradors van estandarditzar els mètodes de Grob[3]. L'extracció amb CLSA amb posterior acoblament GC-MS és un procediment convenient per a l'anàlisi d'un ampli espectre de compostos orgànics en l'aigua. Pot fer-se servir per la identificació i quantificació de compostos específics que causen olor o gust (per exemple, geosmina, MIB, geranilacetona, 6-metil-5-en-2-ona, etc.) o els principals contaminants de U.S. Enviromental Protection Agency (EPA)[4].

Molts investigadors han realitzat estudis en l'aigua sobre compostos que produeixen olor a "terra mullada/florit" com el MIB i la geosmina mitjançant CLSA[5–10], sobre compostos derivats del sofre[11,12], sobre pirazines[10,13] o compostos que generen olor a peix o greixos[14]. També és un equip que permet determinar compostos en aigües de distribució[15], per determinar subproductes de desinfecció[16–18] o contaminants orgànics[19,20]. Fins i tot s'ha emprat per analitzar matrius diferents de l'aigua, com ho són l'oli[21], el vi[22] i el cava[22].

Principi del CLSA

L'objectiu d'un aparell de CLSA és arrossegar els VOCs des de la mostra aquosa fins a un microfiltre de carbó activat, on aquests compostos quedaran atrapats. Un cop retinguts en el microfiltre, s'eluiran en un petit volum de dissolvent (que, depenent dels compostos a extreure, pot ser disulfur de carboni, diclorometà o metil tert-butil èter) per a ser analitzats posteriorment. L'arrossegament es fa a través d'un flux d'aire continu en circuit tancat.

Preparació de la mostra

Una estona abans de procedir a la realització d'una extracció de CLSA, s'ha de treure la mostra de la nevera per a què assoleixi la temperatura ambient. Es mesura el volum a analitzar amb una proveta i s'introdueix en una ampolla de vidre Pyrex de color topazi *(figura 2.1.(1))*. Una altra opció per mesurar els volums de mostra es tenir les ampolles marcades amb un senyal. El volum introduït de la mostra en l'ampolla del CLSA ha de ser aproximadament 1L. Si no es disposa de tan volum de mostra, s'afegeix a la mostra tanta aigua com calgui per assolir el volum d'anàlisi requerit; en els càlculs finals s'haurà de tenir en compte aquesta dilució. La introducció de l'aigua a l'ampolla s'ha de fer a poc a poc i amb la mínima aeració amb l'objectiu de prevenir la pèrdua de compostos volàtils i semivolàtils. Amb la màxima rapidesa s'afegeixen els patrons interns adients, submergint la punta de l'agulla de la xeringa a la mostra. Aquest patrons afegits abans de fer l'extracció serviran per a comprovar l'eficàcia de l'arrossegament. Un cop acabada l'extracció, en el moment de l'elució dels compostos retinguts en el filtre de carbó activat amb un vial de petit volum, s'afegeixen els patrons que serviran per comprovar la recuperació dels compostos.

Extracció amb CLSA

L'esquema d'un aparell de CLSA es mostra en la *figura 2.1.* S'introdueix aproximadament 1L de mostra en una ampolla de vidre (1). Un cop el bany d'aigua termostatitzat ha assolit la temperatura desitjada mitjançant un sistema de calefacció (2), s'introdueix l'ampolla de la mostra dintre d'aquest bany i es fan totes les connexions necessàries per crear un sistema tancat per on circuli l'aire. El connector (que es col·loca en el lloc del tap de l'ampolla) està format per un tub d'entrada (3.a.) i un de sortida (3.b). Tota aquesta peça és de vidre. El tub d'entrada (3.a.) té un difusor porós a l'extrem, per

on entrarà l'aire i farà bombollejar l'aigua. El tub de sortida (3.b.) permet que els components volàtils i semivolàtils siguin arrossegats cap el filtre de carbó activat (5). Els tubs d'entrada i de sortida es connecten, mitjançant unes juntes de tefló, al circuit de bombeig i captació de VOCs, que és d'acer inoxidable.

La temperatura del bany augmenta la pressió de vapor dels VOCs i la seva energia cinètica, i amb tot, la seva facilitat de ser arrossegats per l'aire. La bomba d'aire fa que l'aire bombollegi al si de la mostra i arrossegui els VOCs a través del tub de sortida (3.b.) fins arribar a un serpentí escalfador (4). En aquesta zona la temperatura està a uns 10-20 ºC per sobre de la temperatura del bany, per evitar la condensació d'aigua sobre el filtre de carbó activat.

Finalment, l'aire arrossega els VOCs fins al filtre de carbó activat (5) on s'hi quedaran retinguts. El filtre es compon d'uns gränuls de carbó activat dipositats entre dos discs protectors recoberts de níquel i plata, fusionats al vidre per mantenir els discs en una posició paral·lela exacte, i suportats en un tub de vidre. El llit de carbó activat ha de ser el més prim possible, però que permeti adsorbir el màxim de VOCs possibles. S'ha d'arribar a un compromís entre mida de filtre (quan més petit menys volum de dissolvent serà necessari) i quantitat de compostos orgànics a adsorbir. Es disposa de filtres de 1,5 i 5 mg de carbó activat., i s' El filtre es troba en un suport preparat per contenir-lo.

L'aire filtrat retorna a la bomba (6), on torna a ser bombejat cap a l'ampolla. Aquesta recirculació es manté durant un temps determinat. Un cop ha passat el temps imposat (l'equip compta amb un temporitzador per a l'aturada automàtica de l'aparell), els VOCs es troben en el filtre de carbó activat i es procedeix a la seva elució amb un dissolvent. Aquest extracte pot ser injectat directament al cromatògraf, degut a que l'extracció no s'ha fet amb cap mena de dissolvent orgànic; i per aquesta raó, no hi haurà compostos d'elevat pes molecular. La *figura 2.2* representa una fotografia de l'equip utilitzat per fer les extraccions per CLSA.

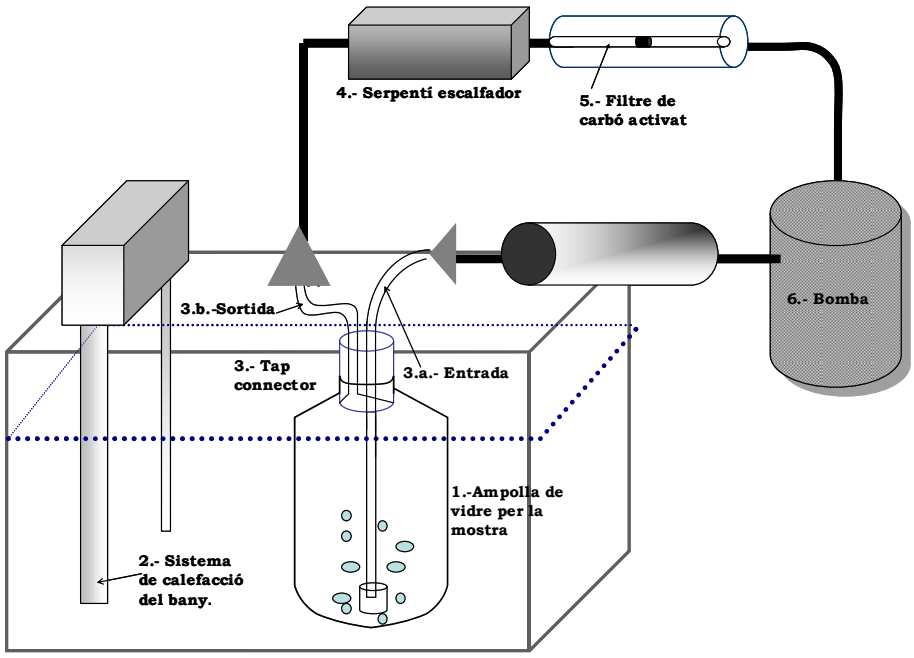


Fig. 2.1 Esquema d'un aparell d'extracció per arrossegament de vapor en circuit tancat (CLSA)

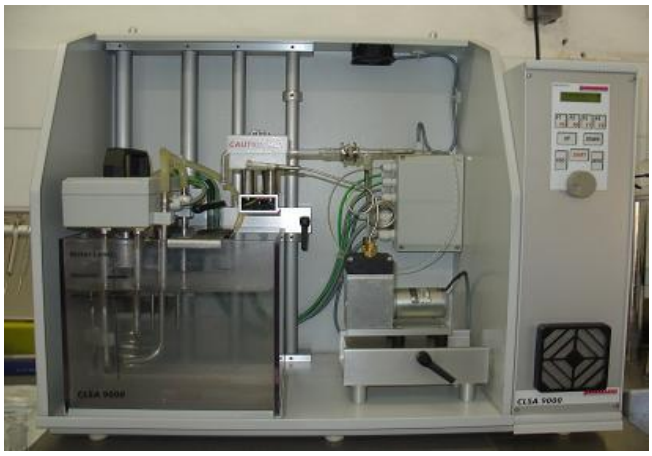


Fig.2.2 Fotografia d'un dels aparells de CLSA utilitzats per a l'extracció de VOCs en aquest estudi

Elució dels compostos

Els VOCs retinguts en el filtre de carbó activat són recollits per un dissolvent d'una manera manual i laboriosa. Un cop s'ha aturat l'aparell de CLSA, i amb ajuda d'un vial de 50 µL, s'enretira el filtre del suport on es troba dipositat. Prèviament, en el vial s'hi ha col·locat un connector en forma de petit maniguet de tetrafluoroetilè (TFE), que ajuda a recollir el filtre i posteriorment permetrà fer el joc de moviment entre filtre i vial. Per dur a terme l'elució, s'ajunten bé els extrems de vial i filtre units pel maniguet i s'afegeix la meitat del volum que es fa servir per eluir els VOCs (*figura 2.3*). Amb un joc de rotació es separa el vial del filtre, fent que el dissolvent passi a banda i banda del petit llit que conté el carbó activat, de manera que es van extraient els VOCS i van passant al dissolvent. Es repeteix aquesta operació un nombre determinat de vegades. A continuació, amb l'ajuda del fred proporcionat per un glaçó al fregar-lo contra les parets del filtre, tot el dissolvent (que conté els VOCs retinguts en el carbó activat) passa del filtre al vial. De nou es torna a repetir aquesta operació amb l'altre meitat de dissolvent restant.

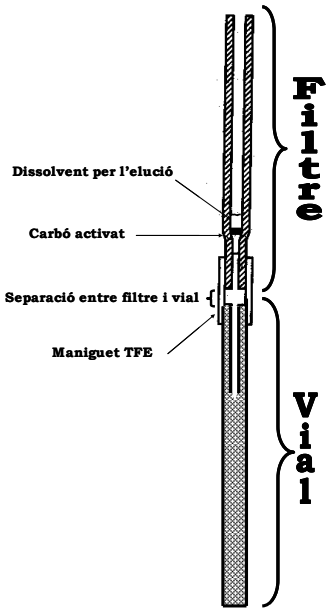


Fig.2.3 Esquema del filtre i del vial utilitzats per a l'elució de VOCs retinguts en el carbó activat

2.2.2 *Solid Phase Microextraction* (SPME)

La tècnica d'extracció SPME es caracteritza per ser un mètode ràpid, de baix cost i senzill. La primera aplicació experimental amb SPME fou publicada al 1989[23] i, posteriorment, al 1993 fou comercialitzada per Supelco. Avui en dia, la bibliografia que descriu aquesta tècnica d'una manera o una altra, supera les 6000 publicacions. Es tracta d'una tècnica d'adsorció/absorció(*)-desorció[24], depenent de la fibra (*figura 2.4)*, que no necessita dissolvents quan s'aplica ni requereix un sistema complicat per a la concentració dels volàtils extrets. Inicialment la fibra es va submergir en la matriu liquida d'on es volien extreure els VOCs; posteriorment, la tècnica de l'espai de cap es va acabar imposant, això permet treballar amb matrius de naturalesa molt diferent i a una gran varietat de compostos. És una tècnica emprada amb èxit per determinar geosmina i MIB[25–29], pirazines[29–32], compostos amb sofre[33,34] i THM[31,35–39] en aigua.

(*) El fet que l'extracció es basi en l'absorció o adsorció depèn de la fibra; però, per qüestions pràctiques, en aquest treball només es referirà al terme "adsorció".

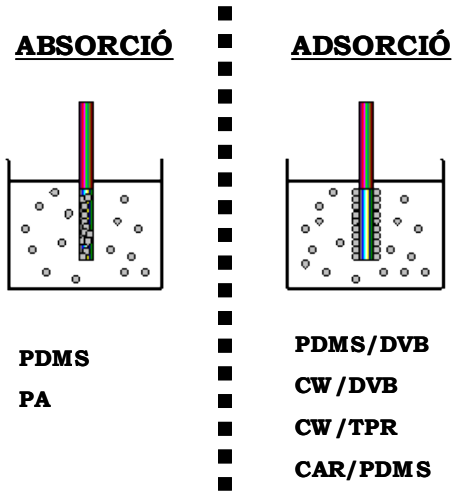


Fig.2.4 Classificació de les fibres de SPME segons si l'extracció es produeix per adsorció o absorció

Fonamentalment, la SPME consisteix en dues etapes diferenciades: la primera es basa en l'adsorció dels analits a partir de la matriu que els conté i que van a parar a una capa molt fina de material adsorbent; la segona etapa consisteix en transferir els analits a un sistema cromatogràfic, generalment acoblat a un detector d'espectrometria de masses on seran identificats i quantificats. La fase adsorbent sol ser, en la majoria de casos, de tipus polimèric. La petita mida de la fibra i la seva geometria cilíndrica (*figura 2.5.(b)*) permeten incorporar-la a l'interior d'una xeringa (*figura 2.5.(a)*),facilitant la seva manipulació i, al mateix temps, protegint-la quan no s'utilitza. La molla de la xeringa fa sortir la fibra de l'interior de l'agulla. Per fer servir la xeringa, l'analista ha d'amagar la fibra en l'agulla, travessar el sèptum del vial que conté la mostra i un cop a l'interior del vial, prémer la molla per exposar la fibra. Existeixen dos formes d'extracció possibles en SPME: o bé s'introdueix la fibra directament en la mostra (*figura 2.6 (a)*)**,** o bé entre l'espai d'aire que queda dintre del vial un cop s'ha introduït la mostra (*figura 2.6 (b)*). Aquest últim és l'anomenat espai de cap o *headspace* (HS).

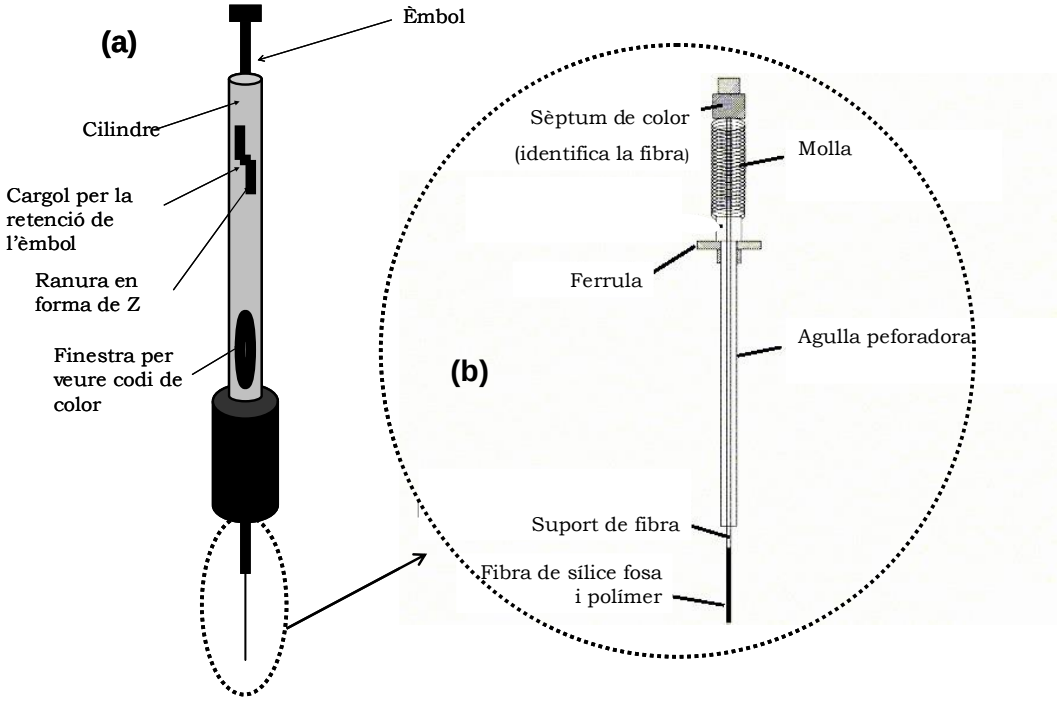


Fig.2.5 (a) Esquema d'una xeringa de SPME (b) Esquema d'una fibra de SPME

Un cop assolit l'equilibri entre la fase líquida i l'espai de cap, s'amaga la fibra dins de l'agulla mitjançant el sistema retràctil i s'enretira del vial. Els analits es troben adsorbits i el següent pas es desorbir-los. Aquesta etapa pot realitzar-se tèrmicament (*figura 2.6 (c)*[40]) o bé per addició d'un solvent orgànic, depenent de la tècnica analítica aplicada a continuació. Si la SPME s'acobla a GC, la desorció es realitza tèrmicament, i si es fa per HPLC, es duu a terme mitjançant l'ús d'un solvent orgànic.

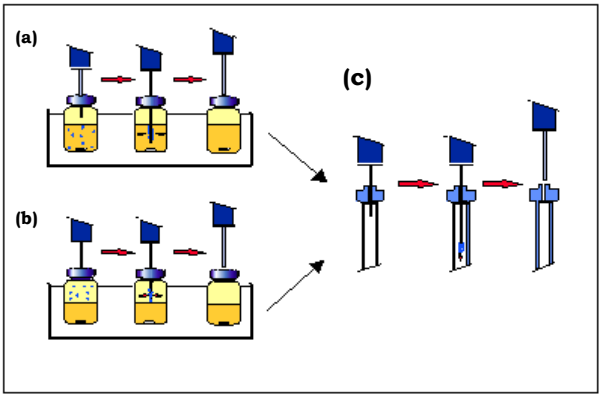


Fig. 2.6 Esquema del procés de SPME-GC: (a) immersió directa (b) HS-SPME (c) desorció tèrmica en GC

Amb el control de la polaritat i l'espessor del recobriment de la fibra (*figura 2.7*), mantenint el temps i d'altres paràmetres d'extracció constants, es poden aconseguir resultats quantificables a partir de concentracions molt baixes dels analits. La *figura 2.8* mostra els analits susceptibles de ser extrets; es pot observar que es cobreix un ampli interval de pesos moleculars.

Nonpolar Fibers
Polydimethylsiloxane (PDMS): 100µm, 30µm, 7µm

Polar Fibers
85µm Polyacrylate
65µm Carbowax®-divinylbenzene StableFlex ™ (CW-DVB)
50µm CW-templated resin (CW-TPR) (HPLC only – crimped)

Bi-Polar Fibers
65µm PDMS-DVB StableFlex
75µm Carboxen™-PDMS StableFlex
55/30µm DVB-Carboxen-PDMS StableFlex
60µm PDMS-DVB (HPLC only – crimped)

Fig.2.7 Tipus de fibra classificades segons la seva polaritat

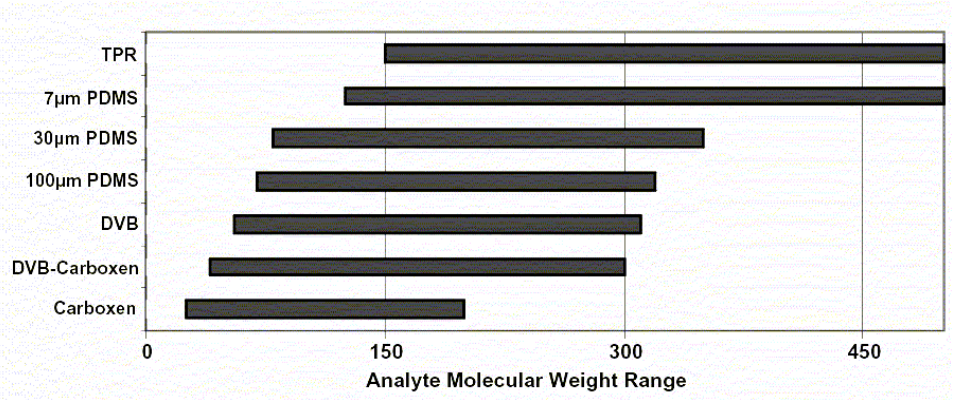


Fig.2.8 Relació dels diferents tipus de fibres amb el pes molecular dels compostos que poden extreure

El principi en qual es basa la SPME generalment és la partició dels analits entre la matriu de la mostra, el recobriment de la fibra i l'espai de cap (quan s'apliqui aquesta tècnica). Així, el transport dels analits des de la matriu de la mostra fins a la fibra comença quan aquesta entra en contacte amb la mostra i l'extracció es considera completa quan la concentració de l'analit ha assolit l'equilibri de distribució entre la mostra i la fibra.

Per recobriments polimèrics líquids, la quantitat d'analit adsorbit pel recobriment en l'equilibri està relacionat directament amb la concentració de l'analit en la mostra:

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s}$$

on:
- n: és la massa de l'analit extret pel recobriment
- C_0: és la concentració inicial de l'analit en la mostra
- K_{fs}: és coeficient de partició per l'analit entre el recobriment i la matriu de la mostra
- V_f: és el volum de recobriment
- V_s: és el volum de mostra

Si es considera V_s molt gran comparat amb el producte $K_{fs} \cdot V_f$, es pot considerar que la massa de l'analit és proporcional a la concentració inicial C_0 d'aquest. Per una millor exactitud i precisió de la SPME, els paràmetres controlables per assolir un equilibri total s'enumeren tot seguit:

- **Temps d'extracció**: és un paràmetre crític. La *figura 2.9* mostra la relació dels temps d'extracció davant la quantitat d'analit absorbit en la fibra, mentre l'equilibri és assolit. Una vegada s'assoleix l'equilibri entre la fibra i la mostra, la concentració esdevé constant. Per tant, s'ha de conèixer el temps mínim d'extracció, doncs és crític treballar en el període de pre-equilibri.

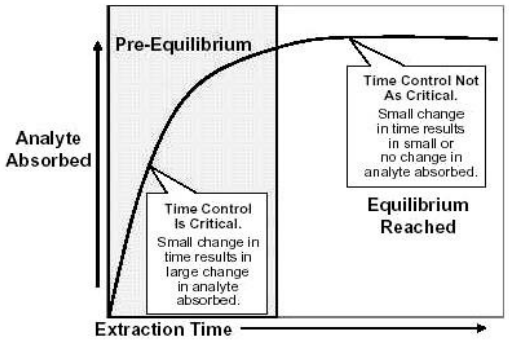


Fig.2.9 Representació del temps d'extracció enfront de la concentració d'analit adsorbit

- **polaritat i porositat de la fibra**: els analits no polars són més fàcilment extrets per fibres no polars i els analits polars per fibres polars.
- **gruix de la fibra**: una fibra gruixuda extreu més analits que una fibra amb recobriment prim, però amb un recobriment gruixut es pot allargar la desorció i quedar-ne de retinguts, contaminant la següent extracció.
- **agitació de la mostra**: intensifica l'extracció i redueix el temps d'extracció, sobretot per molècules pesades amb elevats coeficients de difusió.
- **immersió/*headspace***: si l'analit té una pressió de vapor remarcable, es pot extreure de les dues maneres. Si la seva pressió de vapor és molt baixa, s'ha d'extreure mitjançant immersió.
- **addició de sal i variació de pH**: l'addició d'un 25-30% de clorur de sodi o el canvi de pH, fa augmentar la força iònica, facilitant la seva extracció.
- **concentració de l'analit**: les petites variacions de concentració en una mostra no afecten la resposta, doncs l'equilibri depèn de la concentració, però les grans variacions poden arribar a afectar significativament la resposta.
- **temperatura:** si la temperatura varia, l'equilibri de la distribució dels analits en la mostra i l'espai de cap canvia.

2.2.3 *Purge and Trap* (P&T)

Aquesta tècnica s'aplica a compostos volàtils amb un ampli interval de pesos moleculars que es troben en matrius molt diferents. És una mètode especialment recomanat per VOCs insolubles o poc solubles en aigua i amb punts d'ebullició per sota dels 200 ºC. També es pot aplicar en compostos solubles en aigua, però els límits de quantificació són molt més baixos. No es considera un *headspace* (HS) dinàmic, pel fet queen el P&T el gas s'introdueix dins de la mostra, mentre que en el *headspace* dinàmic el gas arrossega els components volàtils que estan en el espai de cap de la mostra.

En primer lloc el P&T fou emprat per detectar hidrocarburs en aigua de mar, el procediment fou modificat per Bellar i Lichtenberg[41] que van assentar les bases pels

protocols adoptats per USEPA, mètodes 502[42], 524[43] i 602[44] (entre altres). Aquests mètodes són guies específiques per processos en sediments, sòls i aigües. És una tècnica que també s'utilitza per extreure VOCs en menjar, begudes, verdures, productes farmacèutics o petroquímics. Es troben estudis on gràcies al P&T s'ha detectat MIB i geosmina[45] en matrius aquoses, compostos amb sofre[34,46] o THM[47–50]. El fonament consisteix en que els VOCs són fàcilment transferits des de la fase aquosa a la fase gasosa mitjançant un bombolleig i el flux constant d'un gas inert (He o N_2). La facilitat amb que un compost és "purgat" de la solució és proporcional a la llei de Henry. Un cop s'ha purgat la solució, l'analit és adsorbit per les partícules de resina o carbó activat de la "trampa". Un cop allà, els analits seran desorbits tèrmicament des de la trampa al cap de la columna cromatogràfica.

Funcionament del P&T

El gas inert arriba per la part inferior del filtre i quan arriba a la mostra genera unes bombolles molt fines que l'agiten. Immediatament, els VOCs es distribueixen per entrar en equilibri entre el vapor i l'aigua. Els vapors són transportats pel flux de bombolles de gas que brolla del líquid fins a un adsorbent refrigerat (trampa). Aquesta trampa mesura aproximadament 24 cm d'alçada i està formada per varis llits d'adsorbents, que es combinen de manera diferent, depenent dels analits a extreure. Els materials més emprats són *Tenax*, *Carbopack B* i *C*, *Carbosieve S-III* i gel de sílice. De vegades cal un filtre de carbó. Els compostos més volàtils travessaran els primers llits, però quedaran retinguts en els que hi ha a continuació. Cada llit protegeix el següent, incrementant l'activació del llit doncs no permet l'entrada de compostos massa pesats que després no permetrien la desorció ràpida sense descomposició.

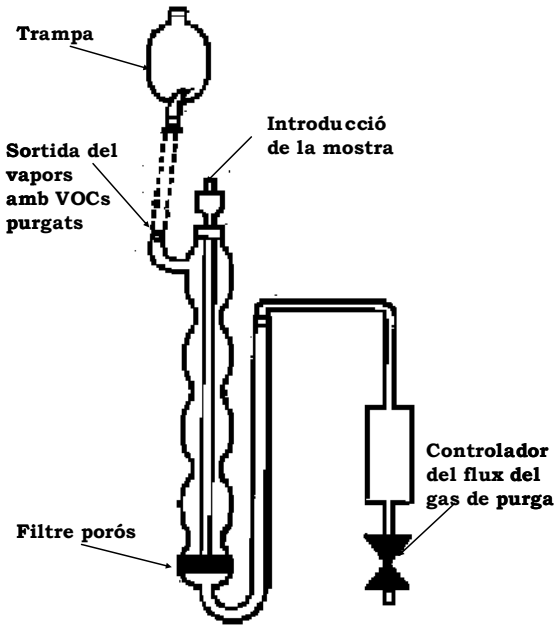


Fig.2.10 Esquema d'un aparell de P&T

Un cop acabat el temps d'extracció, la trampa s'escalfa per a la desorció dels analits que són transferits al sistema de separació per procedir a la seva anàlisi. Durant la desorció, el gas portador travessa la trampa en direcció contrària del gas de purga, de

manera que els compostos més pesats mai entren en contacte amb els adsorbents més potents.

***Purge & Trap* tèrmic dinàmic**

Els P&T tèrmics dinàmics tenen variants respecte el P&T anteriorment comentat (*figura 2.11*). La mostra s'introdueix en una cambra especialment dissenyada per a la purga, envoltada d'un bany termostatitzat o un forn per on es controla la temperatura si és necessari. Les temperatures poden anar des de l'ambient fins a 150 ºC. El gas inert arriba a la mostra generant les bombolles que l'agiten gràcies al filtre de carbó que ha travessat abans d'arribar al si la solució. Immediatament, els VOCs es distribueixen per entrar en equilibri entre el vapor i l'aigua. Els vapors són transportats pel flux de bombolles de gas que brolla del líquid fins a un tub de desorció tèrmica directament connectat a una columna cromatogràfica. Aquestes trampes són més curtes que les anteriors; mesuren uns 11 cm aproximadament.

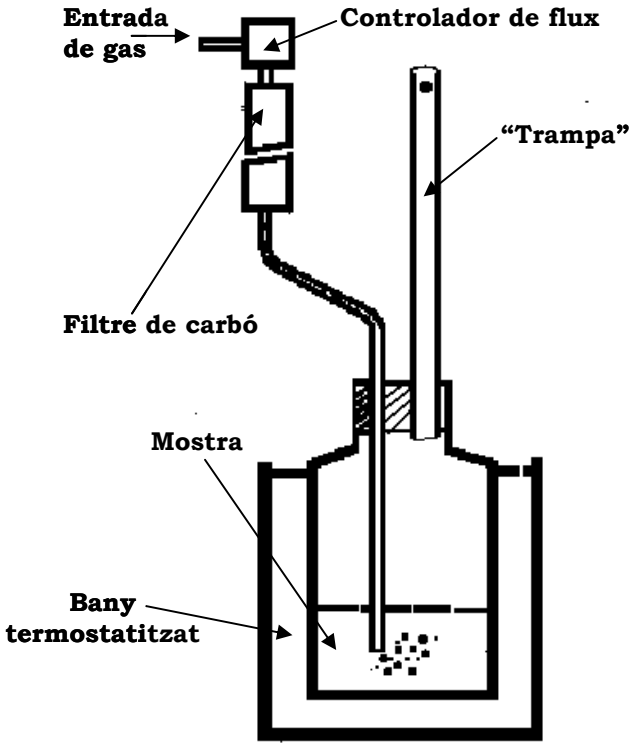


Fig.2.11 Esquema d'un P&T tèrmic dinàmic

2.2.4 Extracció i destil·lació simultània (SDE)

L'SDE és una tècnica que extreu i destil·la alhora, també anomenada Likens-Nickerson que pot aplicar-se a un ampli camp de matrius (sòlides i líquides). Es traca d'una tècnica molt adient per matrius diferents a l'aigua, tot i així hi ha estudis en matrius aquoses[22,51–53] i fins i tot on es detecten pirazines[54]. En aquest treball, aquesta tècnica s'ha emprat per fer extraccions dels materials de les aigües envasades, tan a taps com a ampolles. L'esquema de l'aparell de SDE es mostra a la *figura 2.12*.

La mostra s'introdueix en el matràs de més capacitat (0,5-1 L) junt amb aigua, i es sotmet a temperatura i agitació magnètica. En el matràs petit, s'addiciona un dissolvent orgànic

(pentà, hexà, diclorometà...) que sigui immiscible en aigua (o una barreja de dissolvents orgànics miscibles entre ells) amb el que es farà l'extracció, i també s'escalfa abans per poder omplir la "U" del centre del sistema d'extracció. Al ser escalfats els 2 matrassos, els seus continguts passen a la fase vapor, pugen pels tubs i, al contactar amb el refrigerant, condensen. Aquesta recirculació d'aigua i dissolvent orgànic creen en la "U" dos fases immiscibles, on la fase orgànica queda per sobre de l'aigua. Les gotes condensades que contenen els VOCs cauen a la "U", però per arribar a la fase aquosa, primer han de travessar la fase orgànica. Per tant, els VOCs tindran tendència a quedar-se retinguts per la fase orgànica i faran el recorregut dibuixat amb guionets de color blau. Mentre la fase aquosa de la gota travessarà tota la fase orgànica i farà el recorregut traçat amb punts de color vermell. D'aquesta manera, el dissolvent orgànic es va enriquint amb VOCs i la fase aquosa empobrint-se.

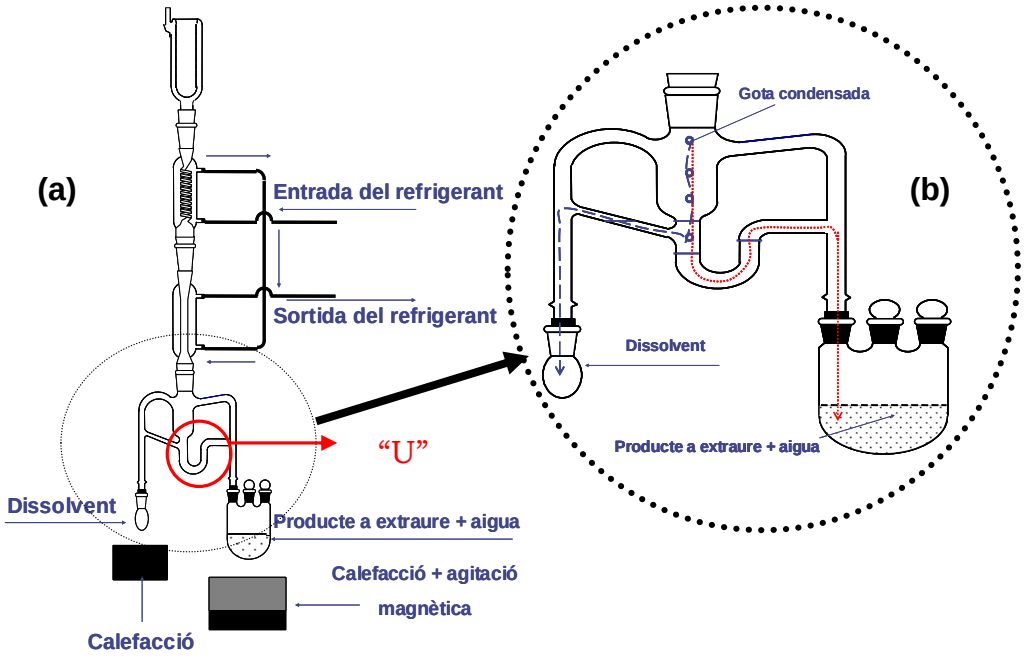


Fig. 2.12 (a) Esquema d'un aparell Likens-Nickerson (b) Ampliació de la part inferior de l'equip

Quan més petita sigui la quantitat de dissolvent orgànic emprat, més concentrat serà l'extracte, tot i que el volum mínim sol venir determinat pel sistema de recirculació. La durada de l'extracció depèn de la velocitat de destil·lació de les gotes del dissolvent i de l'aigua, una durada de entre tres i quatre hores és l'habitual.

Es pot donar el cas de treballar amb dissolvents més densos que l'aigua; per aquesta raó, la disposició del sistema d'extracció seria lleugerament diferent de la comentada fins ara.

Les *figures 2.13-a* i *2.13-b* permeten veure l'evolució dels diferents líquids durant l'extracció; la separació entre la fase orgànica i l'aigua és difícil de veure degut a la transparència de les dues fases.

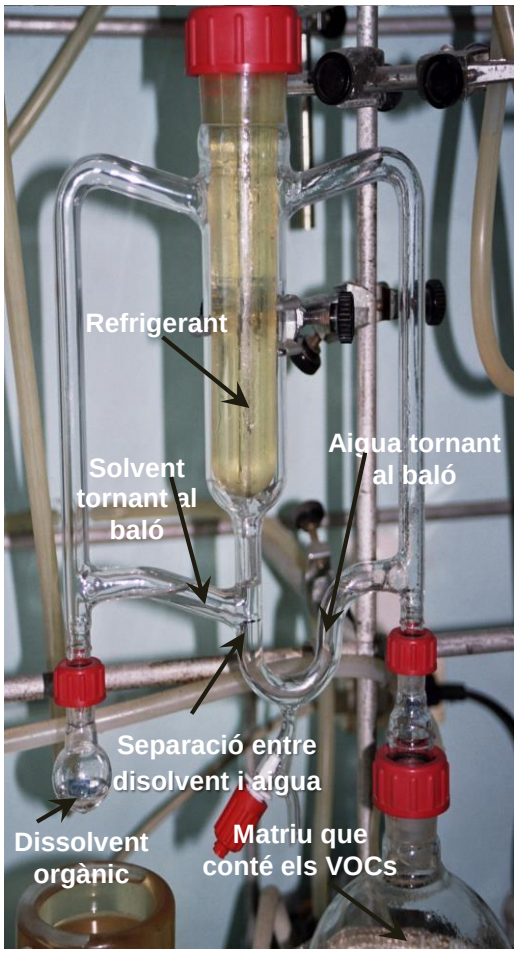


Fig. 2.13-a Vista de la part central d'un aparell de Likens-Nickerson.

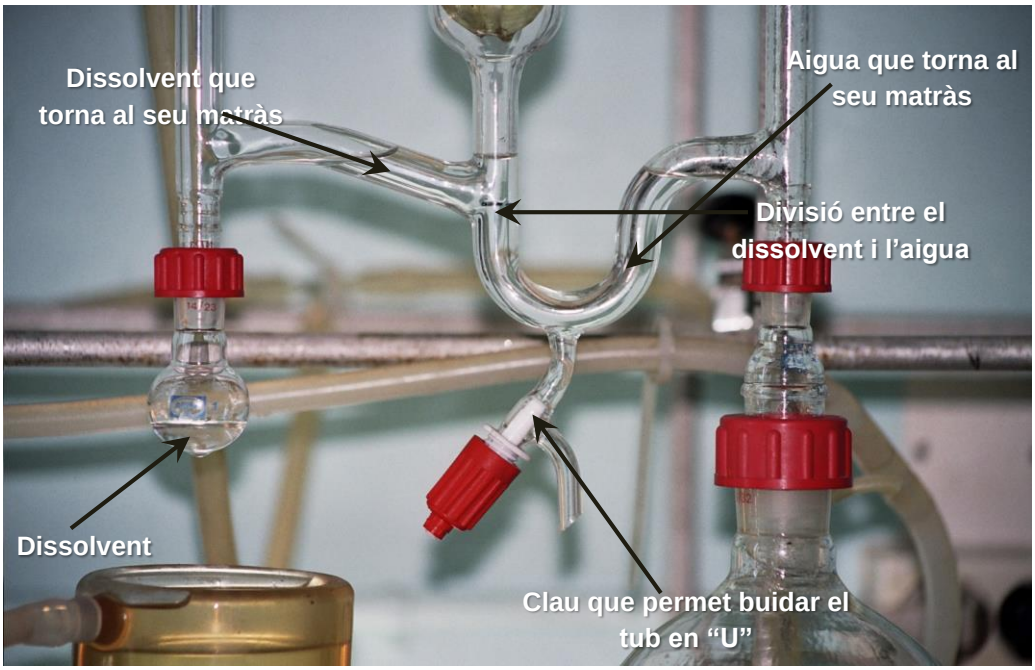


Fig. 2.13-b Vista de la "U" d'un aparell de Likens-Nickerson.

2.3 ANÀLISI PER ACOBLAMENT GC-MS

2.3.1 Cromatografia de gasos

La cromatografia data de l'any 1901, quan el matemàtic i biòleg italo-rus Mikhaïl Tswet va aconseguir separar els pigments de la clorofil·la fen-la passar per una columna de carbonat càlcic ajudada per una barreja d'èter de petroli i etanol. D'aquesta senzilla manera comprovà visualment que els diferents compostos, depenent de la seva afinitat pel dissolvent o el carbonat càlcic, s'anaven distanciant els uns dels altres al llarg de la columna, permetent la seva separació, ja que uns sortien abans que els altres. En quan a la cromatografia de gasos, es considera a A.T. James i A.J.P. Martin com els seus inventors a l'any 1950[55].

A diferència de la cromatografia aplicada per Tswett, on els analits interaccionàvem tant amb la fase estacionària com amb la mòbil, en la cromatografia de gasos, el gas és un simple portador. Així doncs, la cromatografia és una tècnica analítica de separació que aconsegueix aquest objectiu distribuint els analits entre dos fases: l'estacionària (recobriment interior de la columna) i la mòbil (gas portador). Des de la primera aplicació fins al complexes equips actuals, la cromatografia ha avançat de manera que avui dia un cromatògraf és un equip imprescindible en tot laboratori on es vulgui separar compostos volàtils.

Un cromatògraf de gasos en un equip que consta bàsicament de les següents parts (*figura 2.14*):

- Un injector per introduir la mostra
- Un forn per programar la temperatura
- Un columna per on es separen el compostos

Els diferents compostos són injectats a través d'un injector al cromatògraf de gasos, i al llarg de la columna, es van separant depenent de la seva afinitat per la fase estacionària i la seva volatilitat. Es analits entren a la columna que es troba dintre del forn, i queden absorbits en la fase estacionària. Tot seguit, la temperatura va augmentant, de manera que els més volàtils seran més fàcilment arrossegats pel gas portador i avançaran ràpidament al llarg de la columna, mentre els més pesats hauran d'esperar que la temperatura augmenti més per poder avançar per la columna. Això aconsegueix que cada analit tingui una velocitat diferent, i quan arriben al detector ho fan de manera gradual. D'aquesta manera es poden separar uns compostos d'altres. És una tècnica ideal per compostos volàtils i semivolàtils. Depenent de la naturalesa dels analits, s'hauran de triar diferents columnes, però la regla general es que si la naturalesa dels analits és apolar; la columna haurà de ser apolar i si aquesta és polar, la columna hauria de ser polar.

Degut a la volatilitat dels compostos a separar i detectar, la injecció en aquest estudi es va fer amb mode "*on column*". Aquest sistema d'injecció (*figura 2.15*) consisteix en depositar la mostra directament sobre la columna sense vaporitzar. La xeringa passa pel canal per a la columna i travessa una vàlvula rotatòria. La elevada pressió de la columna es mantinguda per la vàlvula, i quan aquesta s'obre, la pressió es manté gràcies a la resistència del flux d'aire que manté oberta la vàlvula perquè la xeringa ha penetrat a l'interior del canal. No hi ha sèptum i la xeringa s'introdueix mitjançant les citades vàlvules d'aire, que són d'elevada precisió. Les xeringues *on column* són més llargues que les emprades en *split* o *split-less* i molt més flexibles. Degut a que la xeringa va directament a l'interior de la columna, la quantificació és molt fiable, doncs es pot dir que tota la mostra entra dintre de la columna, sense cap mena de discriminació. La temperatura de l'injector sol estar 20 ºC per sota del punt d'ebullició de l'analit i 10 ºC per sobre del punt d'ebullició del solvent.

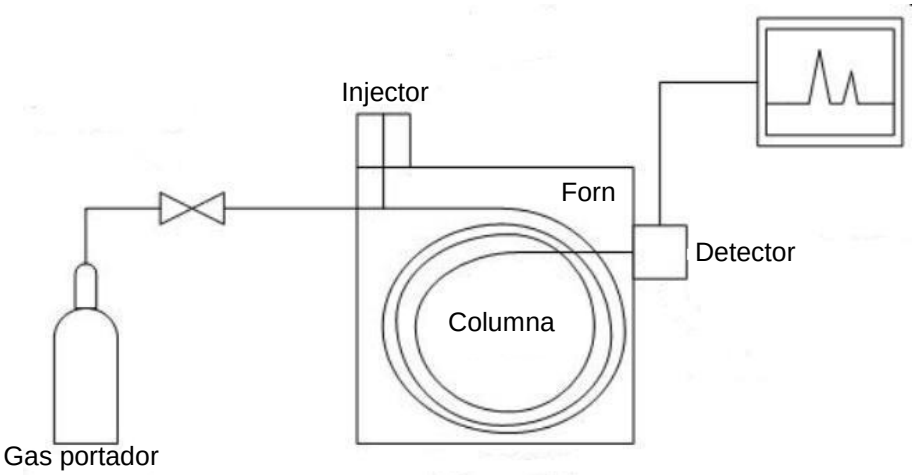


Fig.2.14 Esquema d'un cromatògraf de gasos.

Si s'apliquen temperatures massa elevades, es podrien produir evaporacions en la xeringa, però aplicant una correcta temperatura d'injecció, s'evita un gradient de temperatura entre l'injector i la columna, evitant la concentració dels compostos menys volàtils. Degut a la fragilitat de les xeringues, la injecció s'ha de fer manualment.

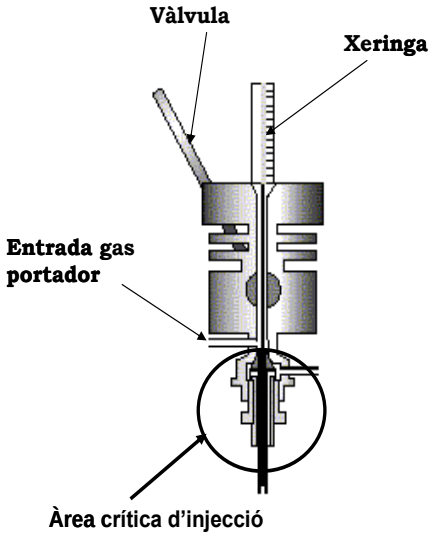


Fig.2.15 Esquema de l'injector "on column"

2.3.2 Espectrometria de masses

Existeix molta bibliografia que parla de l'acoblament GC-MS sobre fonaments, diferents aplicacions, optimitzacions, etc. A continuació s'explicarà, a mode d'introducció a aquesta tècnica, les característiques bàsiques dels aparells utilitzats. L'Espectrometria de Masses és una tècnica analítica instrumental que permet la identificació dels compostos basant-se en les masses dels fragments generats pel trencament de les molècules. És una tècnica que pot identificar qualitativament, i de forma inequívoca, gairebé qualsevol tipus de substància; des d'àtoms o compostos senzills fins a molècules extremadament complexes. És una tècnica qualitativa i quantitativa. Pot analitzar barreges complexes, identificant una substància, fins i tot en presència d'altres de composició similar. Posseeix una gran sensibilitat, que varia segons el tipus d'aparell. És universal i específica, és a dir, pot analitzar substàncies o barreges de substàncies sòlides, líquides o gasoses, i també és capaç de detectar i separar una substància concreta en presència d'una matriu complexa. Proporciona informació isotòpica i es pot considerar una tècnica ràpida, atès que pot realitzar un espectre en dècimes de segon.

Un espectròmetre de masses consta de les parts indicades en la *figura 2.16*: font d'ionització (on destaca l'electrospray, la ionització química, la ionització amb plasma i la ionització electrònica), analitzador de masses (a destacar l'analitzador de camp electrostàtic, camp magnètic, quadripols, trampa d'ions, temps de vol, i combinacions d'elles) i un detector (de copa de Faraday, multiplicador d'electrons secundaris, detector de conversió fotònica, detector multicanal i fotomultiplicador).

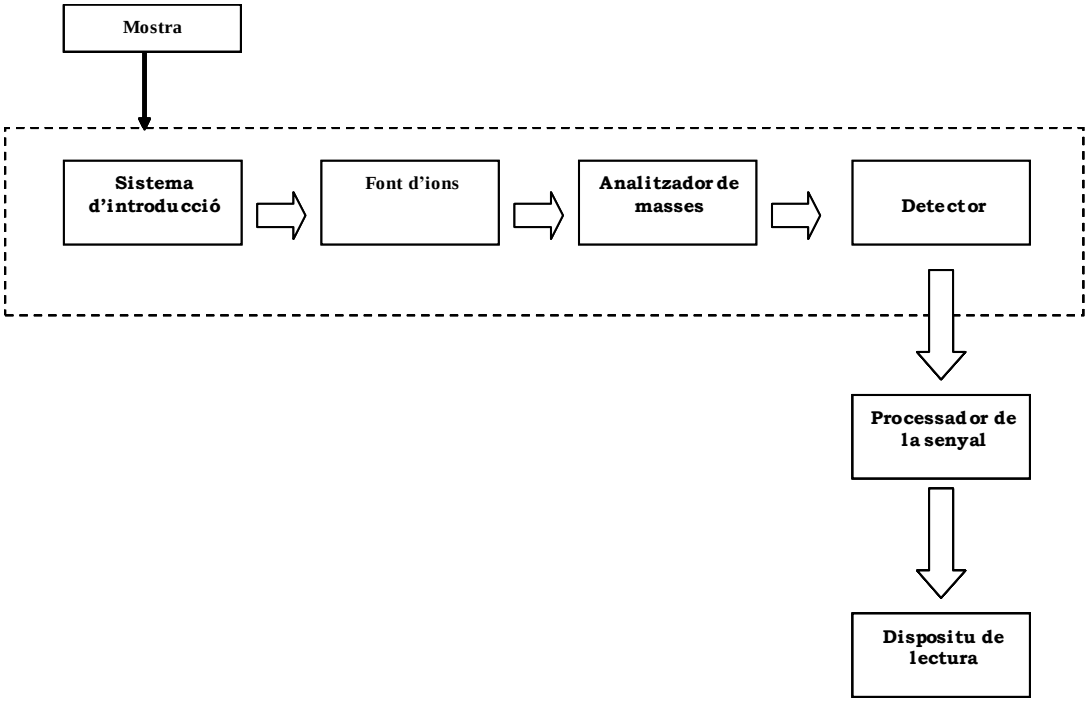


Fig.2.16 Esquema general de les parts d'un espectròmetre de masses

Els components de l'espectròmetre de masses a l'interior del rectangle traçat amb guionets es troben sota un buit de l'ordre de 4-6 x 10^{-5} mbar. Els espectròmetres amb que s'ha treballat disposaven d'una font de ionització electrònica, un analitzador quadripolar i un detector fotomultiplicador.

Ionització electrònica

L'espectrometria de masses basada en la ionització electrònica (EI/MS), és una tècnica d'ionització "dura", doncs té la capacitat de trencar les molècules en diversos fragments. El fet que les molècules es trenquin en diferents fragments permet disposar de molta informació sobre aquell compost; cada fragment es correspon amb una massa. Les masses dels fragments generats indiquen aquells punts per on la molècula té més tendència a trencar-se, i per cada molècula són llocs concrets i característics, com si es tractés d'una empremta digital.

La *figura 2.17*[56] mostra els elements que conformen una font d'ionització electrònica. Hi ha un càtode que genera electrons i aquests es dirigeixen cap a l'ànode (també anomenat *trapp* o col·lector) que es troba a una certa distància. Entre ànode i càtode s'aplica un voltatge de 70 V per aportar als electrons emesos una energia de 70 eV. El fet de triar aquest voltatge no és arbitrari: l'eficàcia de la ionització presenta un màxim al voltant del 70 eV, depenent de la molècula. Per conveni universal s'ha adoptat el valor de 70 eV com energia electrònica estàndard, i així poder comparar directament els diferents espectres produïts en diferents laboratoris i editar bancs d'espectres, com es veurà més endavant.

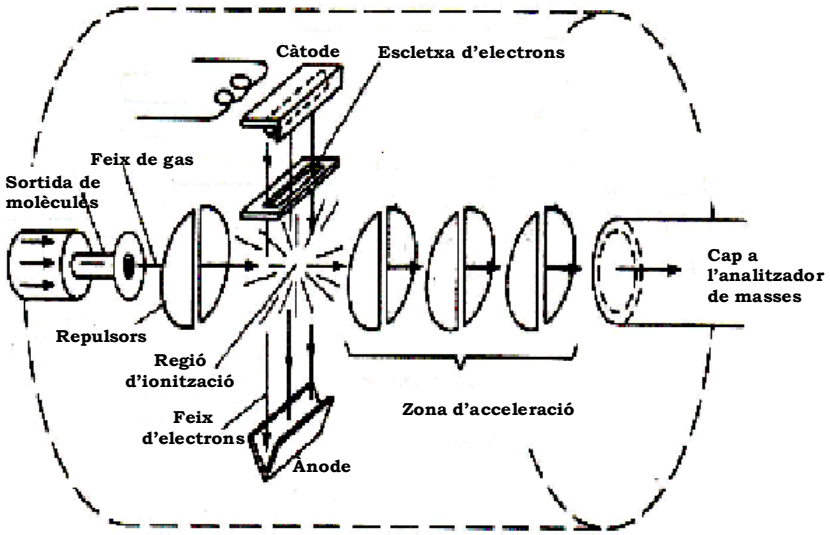


Fig.2.17 Esquema de la font d'ions d'impacte electrònic d'un espectròmetre de masses

Amb aquest potencial de 70 V es crea una ràfega d'electrons que es creuen amb les molècules de manera perpendicular. Els electrons i les molècules interaccionen de manera que es generen ions positius de la molècula sencera i/o ions de fragments de la molècula. Atès que els ions generats són de càrrega positiva, per evitar que tornin endarrere es col·loca el que a l'esquema es diuen repulsors (*repellers*), que també tenen càrrega positiva. Aquests *repellers*, a part de la funció que s'acaba d'esmentar, impulsen els ions generats cap endavant, és a dir, cap a la regió d'acceleració que conduirà l'ió cap a l'analitzador.

Quadripol

L'analitzador de masses quadripolar està format per quatre cilindres metàl·lics disposats per parelles i equidistants a un eix central. Un quadripol fa parella amb el seu oposat, i tots quatre junts creen un "túnel" que els ions hauran de travessar per poder arribar al

detector (*figura 2.18*[56]). A un parell de quadripols s'hi aplica un corrent continu (DC) de polaritat positiva i a l'altre parell un corrent de polaritat negativa. I a ambdues parelles se'ls aplica un corrent altern de radiofreqüència (RF) desfasada 180 graus. A l'aplicar els dos tipus de corrents, aquestes es superposen generant corrents que són funció del potencial de corrent contínua i del potencial de radiofreqüència.

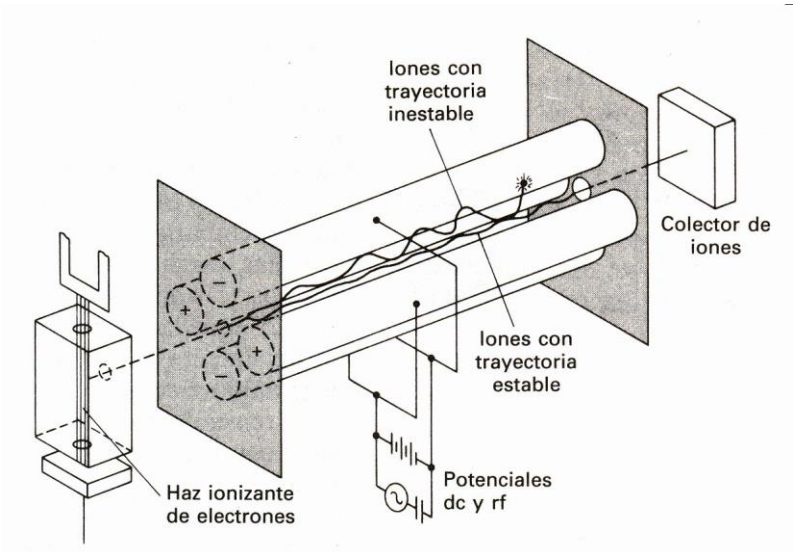


Fig.2.18 Esquema d'un analitzador de masses *quadripolar d'un espectròmetre de masses*

A l'estudiar les solucions matemàtiques que corresponen a les trajectòries estables i físicament possibles es va arribar a la conclusió que només combinant adequadament els potencials RF i DC, els ions amb una relació m/z determinada arribaran al detector; mentre que els altres no tindran una trajectòria estable, entraran en col·lisió amb els elèctrodes i seran eliminats.

Avantatges

- Bona reproductibilitat
- Relativament de baix cost per a la seva construcció
- Comparat amb un detector de sector magnètic: és molt robust, la relació m/z és lineal mentre que en el sector magnètic és proporcional a B^2 (camp magnètic), és un instrument d'escombrat ràpid i té una bona precisió en el control dels voltatges

Limitacions

- Presenta resolució limitada (resolució unitària)
- Pèrdua de transferència del ions amb l'increment de m/z

Aplicacions

- Molts equips amb CG-MS i LC-MS
- Triple quadripol, sistema MS-MS
- Sistema MS-MS de sector híbrid/quadripol

Prefiltre

En la regió d'acceleració prèvia a l'analitzador es s'apliquen uns 5 V de diferència de potencial. Aquests valors són molt baixos comparats amb els que s'apliquen en un espectròmetre d'analitzador magnètic. Això fa que molts ions es perdin entre la zona que connecta la sortida de la font i l'entrada de l'analitzador. Per aquest motiu és col·loca un petit filtre quadripolar suplementari (prefiltre), on només s'aplica corrent alterna de radiofreqüència.

Quan els ions surten de la font, es troben dintre d'un filtre de màxima transmissió en un ampli interval de masses, que els guia directament cap a l'espectròmetre de masses, augmentant la sensibilitat del sistema.

Detector fotomultiplicador

Aquest tipus de detector permet la detecció d'ions positius i negatius, tot i que en cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses, majoritàriament s'empra el d'ions positius. El detector està format per dos díodes de conversió, una pantalla fosforescent i un fotomultiplicador, tal i com s'aprecia en la figura 2.19.

En el mode positiu (l'emprat per aquest estudi), els cations són accelerats cap al díode de potencial negatiu i són convertits en electrons. Aquest electrons secundaris són dirigits cap a una pantalla fosforescent on són convertits en fotons. Aquests fotons són detectats pel fotomultiplicador, ampliant el senyal.

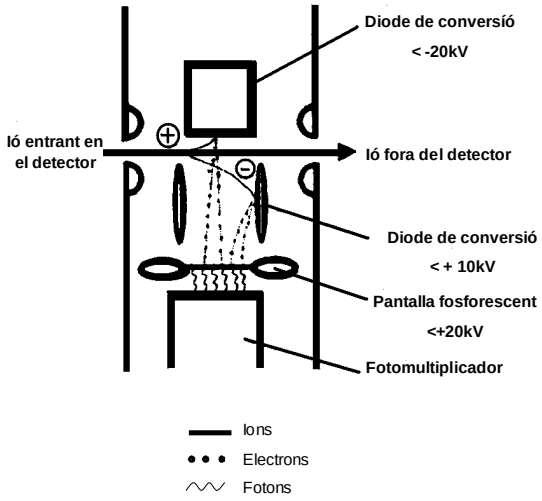


Fig.2.19 Esquema d'un detector fotomultiplicador

Variables d'instrument: velocitat d'adquisició

Avui dia, tot espectròmetre de masses depèn d'un ordinador, des d'on es controla el GC, l'MS, l'adquisició i el processat de dades. Existeixen dos maneres d'adquirir: en mode *scan* (es llegeixen totes les masses d'un interval bastant ampli obtenint l'espectre de masses sencer d'una molècula) i en mode *single ion recording* (SIR, també anomenada *single ion monitoring* (SIM) (l'espectròmetre només llegeix la massa d'aquells ions prèviament determinats).

Adquisició en mode scan

En una adquisició en mode *scan*, s'enregistra tot l'espectre de masses d'una molècula doncs es llegeixen totes les masses dintre d'un interval acotat. Els pics d'un cromatograma es corresponen a compostos detectats; aquests pics estan formats per la unió de una sèrie de punts i cada punt es correspon amb un espectre de masses sencer d'un compost. En l'exemple de l'esquema de la *figura 2.20*, en primer lloc es veu el cromatograma sencer *(figura 2.20 (a));* i, ampliant un pic del cromatograma *(figura 2.20 (b))***,** s'aprecia com el pic està format per 6 punts; per tant, això vol dir que s'han obtingut 6 espectres d'aquell compost (*figura 2.20 (c)*). Però s'ha de tenir en compte una altra variable: cada espectre està format per la representació d'unes masses a l'eix de les abscisses i l'abundància relativa a l'eix de les coordenades; per tant, si un pic triga aproximadament 6 segons a sortir, i té sis espectres (el cas de l'exemple proposat a la *figura 2.20*), s'ha enregistrat un espectre cada segon. Aquest segon per cada espectre s'ha de distribuir per a totes les masses a detectar.

A mode d'exemple es suposa que s'han d'enregistrar 1000 masses de la m/z 350 a la 1350; per cada unitat de massa atòmica (uma) es disposa d'1 ms per enfocar-la (1s/1000 uma= 1 ms/uma). Dit d'una altra manera: l'espectròmetre de masses té l'analitzador de masses enfocant durant 1 ms perquè només els ions amb m/z = 350 puguin travessar el túnel dels quadripols. Tot seguit, es varia el voltatge per enfocar la massa 351, on hi estarà 1 ms més; i així successivament fins enfocar les mil masses. Per tornar a enfocar de nou la massa 350 es necessitarà un temps afegit, que especifica l'espectròmetre. La qualitat d'aquest espectre dependrà de les condicions que s'imposin al espectròmetre de masses (reglatge, velocitat de *scan*, etc.) i de la velocitat de digitalització del senyal obtingut.

La mesura dels diferents senyals digitals rebuts al detectar una massa en concret *(figura 2.20. (e))***,** es converteix en senyal analògic (*figura 2.20. (d)*). Aquest senyal analògic es transformat en una funció centroide per tal que en l'espectre de masses sigui només una línia.

El mètode emprat per la majoria de mostres s'ha dut a terme amb una velocitat d'adquisició ràpida**,** i això ha permès obtenir un pics molt ben definits. Les condicions estàndard es poden veure a la *taula 2.1*.

Interval de Masses	35-350
Format de pic	Centroide
Velocitat de *scan* (s)	0,5
Multiplicador (V)	200,0

Taula.2.1 Resum de les condicions estàndard aplicades per l'adquisició en mode full

L'interval de masses, al ser compostos volàtils el que es volia analitzar, és de 35 a 350, per tant, s'han de llegir 315 unitats de massa. Per enregistrar aquestes 315 uma, s'ha imposat que l'espectròmetre estigui 0,5 s mesurant les 315 uma, per tant, per cadascuna de les 315 uma, es disposa de 1,58 ms per llegir-la.

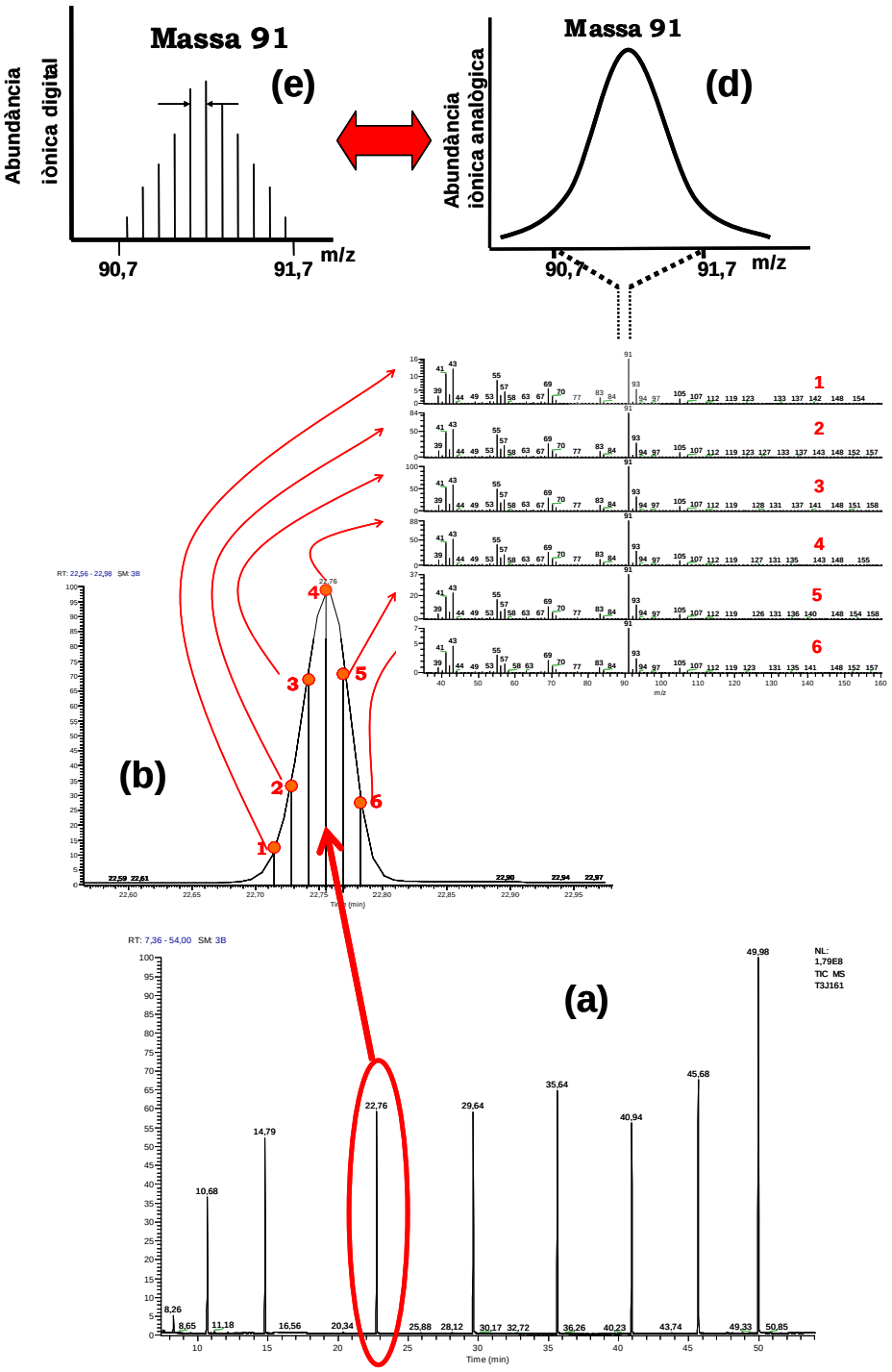


Fig. 2.20 (a) Cromatograma (b) Ampliació del pic corresponent al 1-clorooctà (c) Espectres del pic a R_t=22, 78 corresponents a 1-clorooctà (d) Senyal analògica (e) senyal digital

Tal i com es veu en la *figura 2.21*, un pic cromatogràfic mesura d'amplada de base aproximadament 6 s; per tant, si per cada espectre complert enregistrat es necessiten 0,5 s, aquest pic es defineix amb 12 punts/espectre, aportant molta resolució en el pic. En canvi, si fos necessari més temps per enregistrar un espectre sencer, per cada pic es disposaria de menys punts, i sortirien pics poc definits i distorsionats no aptes per l'anàlisi quantitativa.

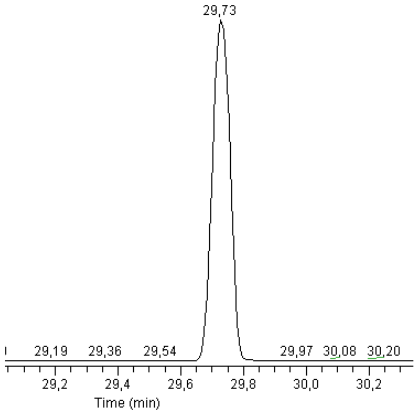


Fig.2.21 Pic cromatogràfic

Adquisició en mode SIR

Si es vol localitzar la presència d'un compost determinat (o varis) amb la major rapidesa o amb la màxima sensibilitat possible, la millor opció d'adquisició és el mode SIR. Per realitzar una adquisició en mode SIR, el més aconsellable és obtenir prèviament l'espectre sencer del compost a analitzar en mode *scan*. Un cop es té l'espectre adquirit en mode *scan*, s'ha de triar un mínim d'un parell de masses que caracteritzin aquell compost. Aquestes masses han de ser de les més abundants possible i específiques de l'analit. Moltes vegades els ions a mesurar estan descrits a la bibliografia. Generalment es trien un parell de masses amb l'objectiu de:

- confirmar el compost amb el temps de retenció: massa de confirmació
- quantificar amb la massa a més abundant: massa de quantificació

Una opció a l'hora de quantificar consisteix en sumar les senyals de confirmació i quantificació. Un cop s'han triat, es programa l'espectròmetre de masses per tal que el sistema només mesuri unes masses concretes. Els temps a tenir en compte són (*figura 2.22*):

- Temps de mesura: temps que l'espectròmetre dedica a mesurar m_i
- Temps *inter scan*: temps que triga l'espectròmetre en "saltar" de m_i a m_{i+1}
- Temps de cicle: temps que triga l'espectròmetre en tornar a estar preparat per llegir m_1 un cop ha acabat de llegir m_n

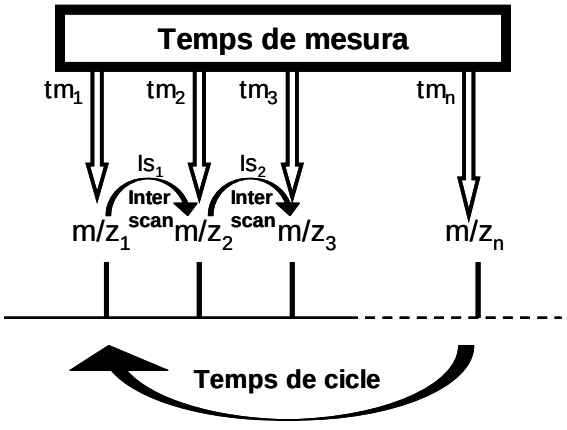


Fig.2.22 Esquema d'una adquisició en mode SIR

La tècnica SIR és molt senzilla d'emprar amb espectròmetres quadripolars, doncs els voltatges lineals aplicats als quatre pols de l'analitzador es poden commutar a gran velocitat, mantenint la linealitat en intervals de massa grans.

Comparació SCAN-SIR

Degut a la velocitat d'adquisició del Trace MS plus (6000 uma/s), s'ha comparat l'adquisició dels modes *scan* i SIR. A continuació es presenten el número d'espectres i els límits de detecció (LDs) obtinguts a partir d'uns paràmetres d'adquisició, en concret per a un patró de geosmina. En adquisició mode *scan* s'ha injectat 1 ng de geosmina i en SIR 100 pg.

En l'exemple representat en la *figura 2.23* s'ha injectat 1 ng de geosmina en mode *scan*, on cada espectre s'ha enregistrat amb 0,2 s; per tant, la velocitat d'escombrat ha estat de 825 uma/s (165 uma/0,2 s= 825 uma/s).

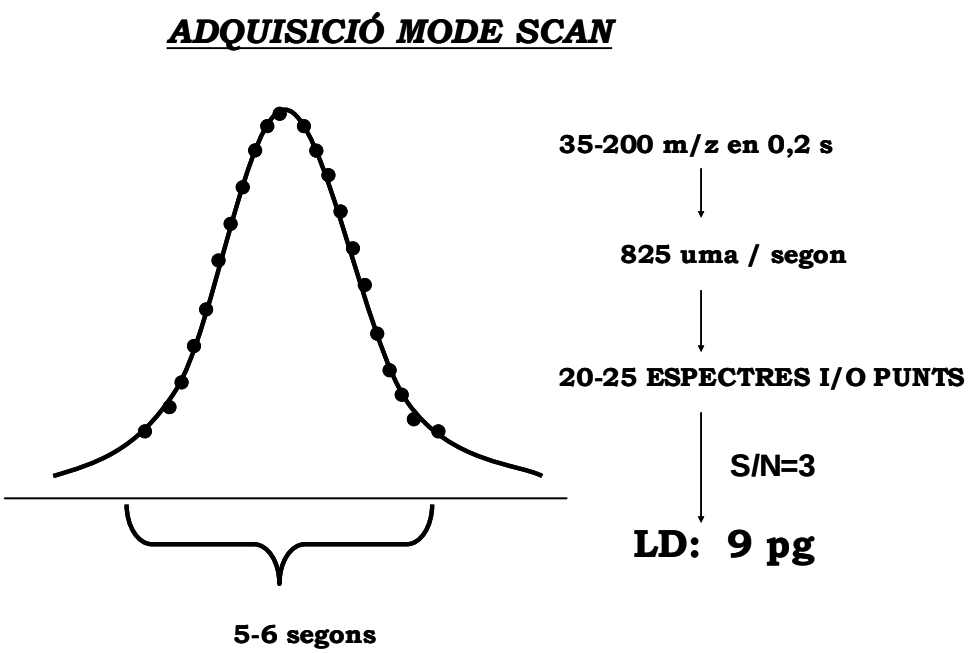


Fig.2.23 Exemple dels paràmetres obtinguts en l'adquisició scan d'1 ng de geosmina

Adquirint a una velocitat bastant alta (0,2 s/espectre) s'obtenen uns pics ben definits (20-25 punts/espectre) i uns espectres de masses de gran qualitat a concentracions baixes.

Aquest elevats números de punts per definir el pic cromatogràfic permeten una anàlisi quantitativa fiable. Amb una relació senyal/soroll de 3 a elevada velocitat d'adquisició el LD teòric és de 9 pg. Un inconvenient d'adquirir en mode *scan*, es que els arxius per emmagatzemar tota la informació enregistrada ocupa al voltant de 20 MB.

En l'exemple representat en la *figura 2.24* s'ha injectat 100 pg de geosmina en mode SIR, on s'havien programat 5 ions (91, 93, 112, 125 i 126) amb un temps d'enfoc de 60 ms. S'obtenen 17 espectres, i un LD teòric de 0,25 pg. Malgrat el nombre menor de punts per definir el pic, en aquest cas, l'increment de sensibilitat en mode SIR respecte

el mode *scan* és de 36 vegades. Aquest augment de sensibilitat es degut a que en mode SIR la relació S/N és molt favorable, gràcies a l'absència de soroll.

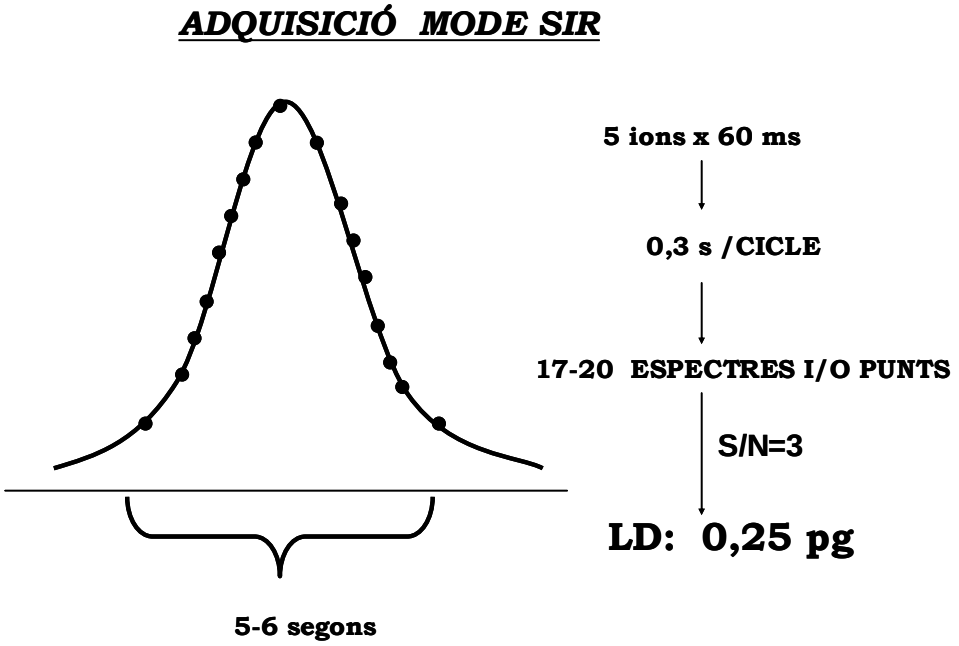


Fig.2.24 Exemple dels paràmetres obtinguts en l'adquisició en mode SIR de 100 pg de geosmina

Degut a la grandària dels arxius de les adquisicions convencionals, es trià una velocitat d'adquisició de 0,5 s, amb un interval de masses de 35 a 350 que permet obtenir espectres de qualitat fins a concentracions de l'ordre de 200-300 pg de massa injectada.

2.4 IDENTIFICACIÓ I QUANTIFICACIÓ DE COMPOSTOS

2.4.1 Identificació dels compostos

La identificació de compostos es pot fer per tres vies diferents:

- banc d'espectres
- temps de retenció relatiu
- simulació isotòpica

La primera i principal via d'identificació és la del banc d'espectres. En aquest treball s'ha realitzat una recerca manual i exhaustiva en tot el cromatograma, pic per pic, a través dels bancs d'espectres.

La *figura 2.25* resumeix el procediment d'identificació i quantificació de cada compost (pel mode d'adquisició *full scan*) explicat amb l'exemple del clorobenzè. En primer lloc, es visualitza el fragmentograma corresponent a l'ió característic del clorobenzè (m/z 112). Tot seguit, es localitza el pic del clorobenzè en el fragmentograma (sol ser el pic més alt), al voltant del temps de retenció obtingut amb patrons injectats prèviament. Tot seguit, s'identifica el pic mitjançant cerca en el banc d'espectres. En aquest cas, el compost proposat per la biblioteca és clarament el clorobenzè, amb un nivell de semblança entre espectres de 950 (SI) o 951 (RSI). A continuació, mitjançant l'opció d'integrar del programa, s'obté l'àrea del pic del fragmentograma. Amb el patró intern, en aquest cas el 1-clorohexà, es procedeix anàlogament, però amb m/z 91 i de nou es confirma la identificació amb la cerca a la biblioteca. Integrant, s'obté l'àrea del pic en el fragmentograma.El procediment de treure l'àrea del patró intern es fa una sola vegada per a cada mostra, mentre que el procediment del clorobenzè (o l'analit d'interès) s'ha d'aplicar a cada analit, amb la seva m/z corresponent. Amb les àrees obtingudes i la resta de paràmetres requerits per al càlcul, s'aplica *l'equació 2.1* per calcular la concentració del clorobenzè[57].

$$C_{z,x} = C_{i,x} \frac{A_{z,x} / A_{i,x}}{FRR_{z,i}} \frac{V_{extr}}{V_x} \frac{1}{f_R} \qquad \textit{Equació 2.1}$$

on:

	$\mathbf{C_{z,x}}$	concentració de l'analit z a la mostra x
	$\mathbf{C_{i,x}}$	concentració del patró intern a l'extracte del CLSA (20 ng/μL)
	$\mathbf{A_{z,x}}$	àrea del pic de l'ió de quantificació de l'analit z en la mostra i
	$\mathbf{A_{i,x}}$	àrea de pic de l'ió del patró intern en la mostra x
	$\mathbf{V_{extr}}$	volum de l'extracte del CLSA de la mostra z (20 μL)
	$\mathbf{V_x}$	volum de la mostra sotmesa a CLSA (0,95 L)
	$\mathbf{f_R}$	factor de recuperació, adimensional
	$\mathbf{FRR_{Z,J}}$	factor de resposta relatiu de l'analit z respecte del patró intern J

La *figura 2.25* resumeix el procediment per adquisició SIR. En aquests cas s'ha programat l'espectròmetre perquè només adquireixi les masses d'uns ions concrets. Com s'ha explicat en "Adquisició en mode SIR", s'han de triar prèviament els ions

específics d'aquella molècula. En aquest cas s'han triat dos per cada compost (per la geosmina 112 i 126, i pel 1-clorododecà, 91 i 93), un que el caracteritza i l'altre per confirmar la identificació del compost.

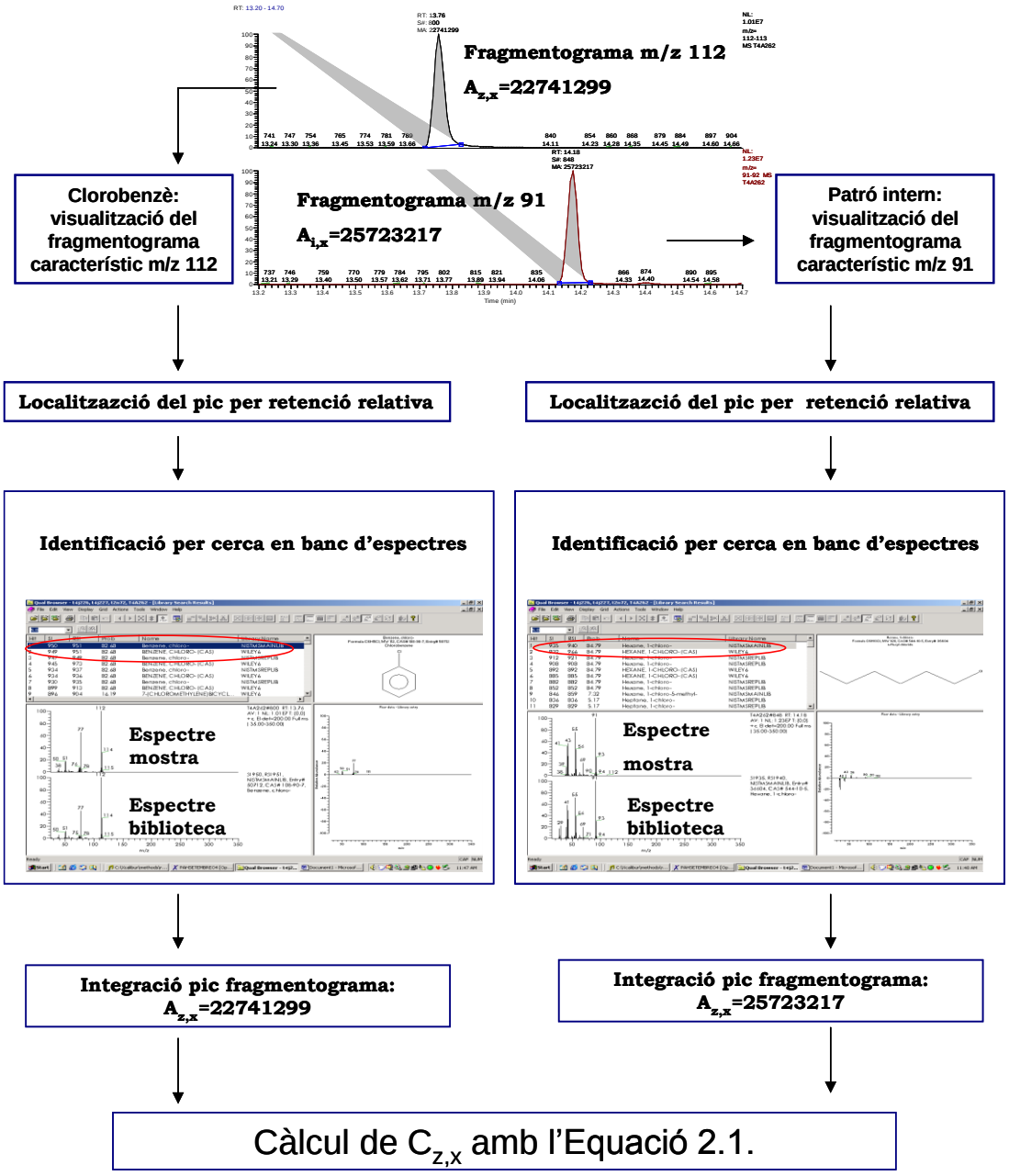


Fig.2.25 Resum del procés d'identificació i quantificació en mode full scan; exemple del clorobenzè

Un cop s'ha obtingut el cromatograma en mode SIR, es demanen les masses representatives de cada compost i es comprova que tenen el mateix temps de retenció. En aquest cas, l'ús del la biblioteca d'espectres seria un error de concepte. A partir d'aquí, els passos són exactament iguals que en *full scan*: s'integren els pics i s'aplica l'equació 2.1 per obtenir la concentració de l'analit. La *figura 2.26* representa un exemple del que s'ha explicat fins ara sobre identificació i quantificació en mode SIR aplicat a la geosmina, compost que s'ha estudiat en aquest treball

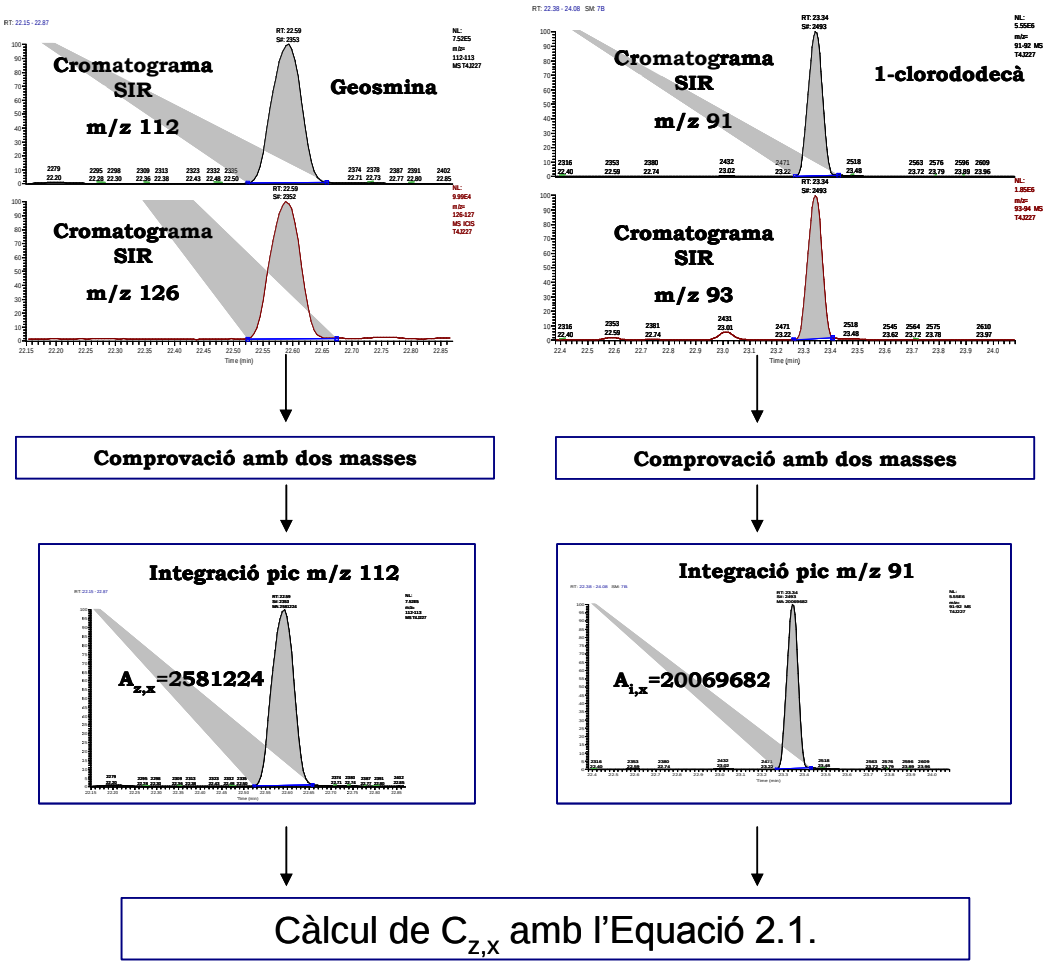


Fig. 2.26 Resum del procés d'identificació i quantificació en mode SIR: exemple del la geosmina

Bancs d'espectres

Un dels grans avantatges de l'acoblament GC-MS en mode de ionització electrònica EI és la disponibilitat d'uns bancs de dades. Això ha permès que l'espectrometria passi de ser una eina de confirmació en els anàlisis a una poderosa eina per la identificació i quantificació rutinària de molts compostos, especialment en el camp de l'anàlisi mediambiental. Amb els avenços tecnològics i informàtics a l'abast, hom pot disposar de diferents biblioteques/bancs d'espectres de masses (que recopilen informació obtinguda per diferents laboratoris) i de diferents programes informàtics.

L'èxit de la identificació d'un espectre depèn molt del mètode i de la base de dades utilitzada, i són necessaris els algoritmes (*software*) adequats, que comparin similituds entre espectres, com una base de dades (biblioteca) extensa i d'alta qualitat. La qualitat del mètode anirà directament lligada a la qualitat i diversitat de la biblioteca. Els algoritmes emprats per a la cerca en el banc de dades es classifiquen en tres tipus; els anomenats "*matching*" (aparelladors, que fan lligar), o també els anomenats "*retrieval*" (recuperadors) i els "*interpretative*" (interpretatius)[58,59].

Entre els algoritmes tipus "*matching*" (que corresponen als de les llibreries emprades en aquest treball) es pot diferenciar entre els de "*reverse searching*" (recerca cap a enrere, retrospectiva) i els de "*forward searching*" (cerca cap endavant, progressiva). Els de

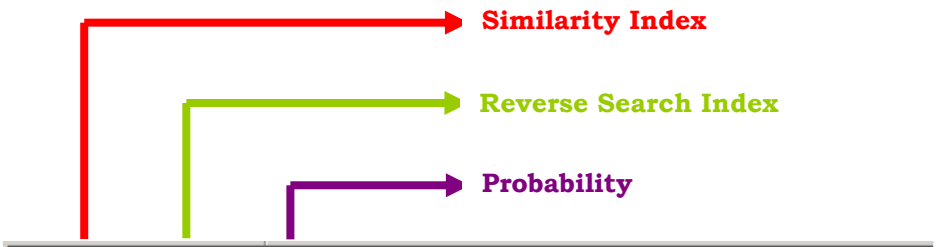
"*reverse searching*" requereixen només que els pics de l'espectre de referència estiguin en l'espectre problema; van ser els primers que es va desenvolupar, i són útils quan és disposa d'una mescla de dos o més components. En canvi, si l'espectre problema no és d'un compost pur, és més avantatjós emprar el "*forward searching*", que permet eliminar els espectres de referència que no contenen els pics problema.

En l'actualitat, es combina els modes "*reverse*" i "*forward*"[60]. Avui dia, els algoritmes que combinen els tipus de busca *reverse* i *forward*, són molt complexes. Hi ha algoritmes aplicats per les pròpies llibreries i altres algoritmes pel programa amb qual s'estigui treballant, en aquest cas, *Excalibur*. Les biblioteques emprades són la Wiley 6th i la NIST02. Aquesta última fa servir un algoritme de cerca anomenat AMDIS[61]. No sempre es disposa de la informació sobre els algoritmes emprats pels bancs de dades.

Els algoritmes dels programes solen donar factors que són producte d'uns càlculs estadístics, que en el cas d'aquest treball són:

SI *(similarity index):* factor d'emparellament directe entre espectre problema i espectre del banc de dades (*forward*).
RSI (*reverse search index*): factor d'emparellament invers, ignorant qualsevol pic en l'espectre problema que no es trobi en l'espectre de la biblioteca (*reverse*).
Prob (*probability*): factor de probabilitat basat en les diferències entre els espectres de la biblioteca de la llista SI.

La *figura 2.27* representa un exemple de cerca amb software *Excalibur*. D'acord amb les especificacions del programa *Excalibur*, un resultat perfecte té SI i RSI de 1000. Valors superiors a 900 són excel·lents; de 800 a 900, molt bons; de 700 a 800, poc fiables. En aquest treball només s'han acceptat les cerques amb SI i RSI superior a 850, i sempre amb la confirmació per part de l'analista**.** S'ha de vigilar amb els bancs d'espectres, doncs en mans inexpertes, són eines que poden induir a errades[62].



Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	950	951	82.68	Benzene, chloro-	NISTMSMAINLIB
2	949	951	82.68	BENZENE, CHLORO- (CAS)	WILEY6
3	947	949	82.68	Benzene, chloro-	NISTMSREPLIB
4	945	973	82.68	BENZENE, CHLORO- (CAS)	WILEY6
5	934	937	82.68	Benzene, chloro-	NISTMSREPLIB
6	934	936	82.68	BENZENE, CHLORO- (CAS)	WILEY6
7	930	935	82.68	Benzene, chloro-	NISTMSREPLIB
8	899	913	82.68	BENZENE, CHLORO- (CAS)	WILEY6
9	896	904	16.19	7-(CHLOROMETHYLENE)BICYCL...	WILEY6

Fig. 2.27 Exemple d'una recerca emprant el software Excalibur

El procés de cerca implica la preparació de l'espectre, i per assegurar la seva qualitat cal:

- Eliminació de pics no desitjats (ex: sagnat de la columna).
- Supressió del soroll de fons: No es pot fer un ús indiscriminat de la subtracció del soroll de fons doncs es pot arribar a distorsionar l'espectre i reduir la seva qualitat.
- Assegurar que no hi ha coelució dels compostos.

En alguns casos s'incorporen dues restriccions més:

- Elecció de d'interval m/z de cerca.
- Selecció de d'interval de pesos moleculars de cerca.

A continuació es presenten les característiques de les llibreries més importants de que es disposava al realitzar el treball: Wiley 6th i la NIST02. Tal i com es pot apreciar en la *taula 2.2,* la llibreria Wiley, no indica ni la mitja ni la mediana del número de pics de l'espectre, doncs són menors. A la bibliografia especialitzada existeixen comparacions més exhaustives, i en base a aquestes hi ha una opinió unànime que considera la NIST'02 com la millor.

	Wiley 6th Edition	**NIST'02**
Espectres totals	229119	174948
Compostos	200500	147198
Estructures	110000	147194
Espectres duplicats	28619	27750
Mitja de número de pics per espectre	____	98
Mediana de número de pics per espectre	____	111

Taula 2.2 Comparació del les característiques de les llibreries Wiley 6th i Nist'02

Temps de retenció

El temps de retenció (t_R) d'un compost és el temps que triga des de que és injectat, fins a travessar tota la columna cromatogràfica i ser detectat pel detector. Si les condicions cromatogràfiques i la columna són les mateixes, un temps de retenció per una analit serà un paràmetre constant. En l'acoblament GC-MS, la principal manera d'identificació d'un compost és mitjançant els bancs d'espectres. Ara bé, si es dubta entre un varis compostos perquè la llibreria proposa diverses opcions i cap d'elles ressalta per sobre les altres, o bé, per confirmar l'opció de la biblioteca, cal fer servir el temps de retenció com a via d'identificació. Primer s'ha d'injectar la mostra, tot seguit el patró i comparar els temps de retenció i contrastar l'espectre de masses.

Simulació isotòpica

Aquesta opció es molt aconsellable per compostos amb isòtops com els Cl, Br, S o Se. Tot sovint es detecten compostos que no formen part del banc de dades de que es disposa. Si s'observa que el compost té una distribució isotòpica característica, es pot deduir quin tipus d'element li aporta. A partir d'aquí, es pot identificar quin tipus de

compost és i per confirmar-ho, es simula mitjançant un programa tal com seria la distribució en la zona molecular d'aquell compost i es compara amb la de l'espectre real. En aquest cas, és especialment recomanable confirmar-ho amb el temps de retenció si es disposa del patró corresponent.

2.4.2 Quantificació

En aquest estudi s'han aplicat 2 mètodes de quantificació:

- Mètode del patró intern
- Quantificació aproximada

Mètode del patró intern

La quantificació del patró intern es basa en realitzar una recta de calibratge on s'afegeixen una concentració constant d'un analit no present en les mostres (patró intern) i diferents concentracions d'analit a quantificar. Els patrons interns escollits per aquest estudi són els cloroalcans C_5, C_6, C_8 C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16} i C_{18}. Tots ells són afegits durant l'extracció dels compostos, a excepció del C_8 i el C_{14}, que són afegits un cop acabada l'extracció per comprovar la recuperació. El mètode del patró intern s'ha aplicat al següents compostos: geosmina, disulfur de dimetil, trisulfur de dimetil i diselenur de dimetil. Per aquests compostos es va dissenyar un mode SIR d'adquisició, tot i que les condicions cromatogràfiques es van mantenir iguals. En la *taula 2.3* es detallen els ions d'identificació i quantificació escollits per cada compost, a l'igual que el patró intern i els seus corresponents ions. Per a la quantificació s'han sumat les àrees dels dos ions. També s'indica el *dwell time* aplicat.

	Geosmina	**Disulfur de dimetil**	**Trisulfur de dimetil**	**Diselenur de dimetil**
Ions del compost	112/126	79/94	79/126	190/192
Ions patró intern	91/93 1-clorodecà	91/93 1-clorohexà	91/93 1-clorohexà	91/93 1-clorohexà
Dwell Time (s)	0,06	0,08	0,08	0,06

Taula 2.3 Ions emprats per a la quantificació i identificació en mode SIR dels compostos

Les rectes de calibrat, els seus paràmetres de qualitat, les recuperacions i factors de resposta s'estudien detalladament en el capítol 3.

Quantificació

La quantificació aplicada en aquest estudi es basa en quantificar l'analit que ens interessa respecte al cloroalcà més proper. Degut a que hi ha 6 cloroalcans distribuïts al llarg de tot el cromatograma, tots els analits tenen un cloroalcà a una distància màxima de 5 minuts. El mètode d'adquisició per la quantificació aproximada ha estat *full scan.* En la quantificació de les mostres, la concentració d'un analit *z* en una mostra *x*, es

calcula segons *l'equació 2.1*. El càlcul del factor de recuperació (f_R) i del factor de resposta ($FRR_{Z,J}$) s'expliquen a continuació.

Factor de recuperació

Els factors de recuperació d'una sèries d'analits es determinen periòdicament. Per la resta d'analits s'ha pres un factor de recuperació del 100%. En cas que la diferència del patró intern afegit i el de recuperació fos més d'un 15%, s'ha aplicat com a factor de recuperació l'obtingut en aquella extracció.

Factor de resposta

Els factors de resposta d'una sèries d'analits es determinen periòdicament. El factor de resposta és la relació que hi ha entre l'àrea i la concentració d'un analit. Si s'aplica el mètode de patró intern, per eliminar la variació del factor de resposta, s'aplica el factor de resposta relatiu (FRR), que consisteix, tal i com es veu en l'*equació 2.2*, en dividir el factor de resposta de l'analit pel del patró intern. Per als analits que no es calculava, s'aplicava un factor de resposta d'1.

$$FRR = \frac{\text{Àrea analit}/\text{Concentració analit}}{\text{Àrea PI}/\text{Concentració PI}} \qquad \textit{Equació 2.2}$$

2.5 METOLOGIA ANALÍTICA UTILITZADA EN AQUEST TREBALL

2.5.1 Mètodes d'extracció

Extracció per CLSA (CLSA 9000)
L'extracció s'ha realitzat amb 950 mL d'aigua problema. Mètode descrit en Standards Methods 20th edition, 1998. Closed-Loop Stripping gas Chromatography/Mass Spectrometric Analysis, Part. 6040-B, p.6-8.

Control de Qualitat
L'anàlisi quantitativa s'ha dut a terme afegint cloroalcans com a patrons al principi de l'extracció (1-cloropentà, 1-clorohexà, 1-clorodecà, 1-clorododecà, 1-clorohexadecà, 1-clorooctadecà) i cloroalcans al final de l'extracció (1-clorooctà i 1-clorotetradecà) per al càlcul de les recuperacions. La concentració dels patrons afegits inicialment és de 80 ng/µL, i la dels patrons de recuperació és de 200 ng/µL. També s'ha afegit toluè deuterat. Per a cada mostra s'han realitzat els respectius blancs de filtre i de sistema.

Condicions de treball:
Volum mostra: 950mL
Temperatura bany: 45 ºC
Temperatura escalfador: 60 ºC
Volum extracte: 20 µL
Filtre de carboni: 1,5 mg
Cabal bomba: 4,2 L/min
Condicionament filtre de carbó: 1h a 100 ºC

SPME
Aplicat a la mostra olor a "anís".
Volum mostra: 10 mL d'aigua
Temperatura bany: 50 ºC
Velocitat agitació: 300 rpm
Temps d'extracció: 30 min
Fibra: 100 µm PDMS
Temps condicionament: 30 min
Temperatura condicionament: 270 ºC

P&T FISONS 8000
Volum de mostra: 20 mL
Gas de purga: N_2 (purificat amb una trampa d'hidrocarburs)
Cabal: 70 mL/min
Temperatura: 30 ºC
Temps de purga: 60 minuts
Adsorbent: Carbó actiu + Carbopak (Rektorik Violeta)

DESORCIÓ TÈRMICA
Desorbidor tèrmic Rektorik MW:

Sistema d'escalfament: microones guiades
Interfase GC: la columna capil·lar es connecta directament a l'injector (tipus *split*) del desorbidor amb una petita línia de transferència escalfada que travessa la paret del forn del cromatògraf de gasos.
Injecció: *split* 1:20-1:100
Interfase: 150 ºC

2.5.2 Acoblament GC-MS

MD-800
Condicions cromatogràfiques
Columna: columna capil·lar de 60 m x 0,25 mm de diàmetre interior i 0,25 µm de gruix de pel·lícula, i una precolumna de 2 m (sílice fosa desactivada, com a fase).
Injecció: *on-column*
Pressió: 150 kPa
Gas portador : heli (30,8 cm/s) a 70 ºC
Temperatura de l'injector: 35 ºC
Rampa:

$$50\ ºC\ (5') \xrightarrow{5\ ºC/min} 225\ ºC(10')$$

Condicions espectromètriques
Ionització: ionització electrònica a 70 eV
Interval de detecció de masses: 35-350 uma
Velocitat d'escombrat: 1s/*scan*
Mode: *scan*
Temperatura de la font d'ions: 200 ºC
Temperatura de la interfase: 250 ºC

CROMLAB,SA.
Condicions cromatogràfiques
Columna: columna capil·lar DB- 624 de 30m x 0,25 mm de diàmetre interior i 1,4 µm de gruix.
Injecció: spilt 1:25
Gas portador : heli
Rampa:

$$50\ ºC\ (5') \xrightarrow{5\ ºC/min} 225\ ºC(10')$$

Condicions espectromètriques
Ionització: ionització electrònica a 70 eV
Interval de detecció de masses: 35-350 m/z
Velocitat escombrat: 1s/*scan*
Mode: *scan*
Filament: 150 µA
Temperatura de la font d'ions: 200 ºC
Temperatura de la interfase**:** 220 ºC

TRACE MS PLUS

Condicions cromatogràfiques
Columna: columna capil·lar DB-5 de 60 m x 0,25 mm de diàmetre interior i 0,25 µm de gruix de pel·lícula, i una precolumna de 2 m (sílice fosa desactivada, com a fase).
Injecció: 1µL, on column
Pressió: 150 kPa
Gas portador: heli
Temperatura de d'injector: ambient
Rampa:

$$35\ ^{o}C\ (5') \xrightarrow{5\ ^{o}C/min} 280\ ^{o}C\ (10')$$

Condicions espectromètriques
Ionització: ionització electrònica a 70 eV
Interval de detecció de masses: 35-350 uma
Velocitat escombrat: 0,5 s/*scan*
Mode d'adquisició: full *scan*
Filament: 200 µA
Temperatura de la font d'ions: 200 ºC
Temperatura de la interfase: 250 ºC

REFERÈNCIES

1. Grob, K. Organic substances in potable water and in its precursor: Part I. Methods for their determination by gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **84,** 255–273 (1973).

2. Krasner, S. W., Hwang, C. J. & McGuire, M. J. A Standard Method for Quantification of Earthy-Musty Odorants in Water, Sediments, and Algal Cultures. *Water Sci. Technol.* **15,** 127–138 (1983).

3. Grob, K. & Zürcher, F. Stripping of trace organic substances from water: Equipment and procedure. *J. Chromatogr. A* **117,** 285–294 (1976).

4. Thomason, M. M. & Bertsch, W. Evaluation of sampling methods for the determination of trace organics in water. *Fifth Int. Symp. Capill. Chromatogr.* **279,** 383–393 (1983).

5. Suffet, I., Bruchet, A. & Young, C. Development of a closed loop stripping analysis using solid-phase microextraction to analyze geosmin and MIB in drinking water. *Water Sci. Technol. Water Supply* **6,** 167–174 (2006).

6. Izaguirre, G., Hwang, C. J., Krasner, S. W. & McGuire, M. J. Geosmin and 2-methylisoborneol from cyanobacteria in three water supply systems. *Appl. Environ. Microbiol.* **43,** 708–14 (1982).

7. Malleret, L., Bruchet, A. & Hennion, M. C. Picogram Determination of 'Earthy-Musty' Odorous Compounds in Water Using Modified Closed Loop Stripping Analysis and Large Volume Injection GC/MS. *Anal. Chem.* **73,** 1485–1490

(2001).

8. Romero, J., Manero, I. & Laso, J. Validation of geosmin and 2-methyl-i-borneol analysis by CLSA-GC-FID method to obtain ISO-17025 accreditation. *J. Chromatogr. Sci.* **45,** 439–46 (2007).

9. Zander, A. K. & Pingert, P. Membrane-based extraction for detection of tastes and odors in water. *Water Res.* **31,** 301–309 (1997).

10. Schulz, S., Fuhlendorff, J. & Reichenbach, H. Identification and synthesis of volatiles released by the myxobacterium Chondromyces crocatus. *Tetrahedron* **60,** 3863–3872 (2004).

11. Wajon, J. E. & Heitz, A. The reactions of some sulfur compounds in water supplies in Perth, Australia. *Water Sci. Technol.* **31,** 87–92 (1995).

12. Ginzburg, B., Chalifa, I., Hadas, O., Dor, I. & Lev, O. Formation of dimethyloligosulfides in lake kinneret. *Water Sci. Technol.* **40,** 73–78 (1999).

13. Hwang, C. J., Krasner, S. W., McGuire, M. J., Moylan, M. S. & Dale, M. S. Determination of subnanogram-per-liter levels of earthy-musty odorants in water by the salted closed-loop stripping method. *Environ. Sci. Technol.* **18,** 535–539 (1984).

14. Young, C. C. & Suffet, I. H. Development of a standard method — Analysis of compounds causing tastes and odors in drinking water. *Off-flavours Aquat. Environ. 1997 Sel. Proc. ofthe 5th Int. Symp. Off-flavours Aquat. Environ.* **40,** 279–285 (1999).

15. Ventura, F. *et al.* Taste and odor events in Barcelona's water supply. *Off-flavours Aquat. Environ. 1994 Sel. Proc. 4th Int. Symp. Off-flavours Aquat. Environ.* **31,** 63–68 (1995).

16. Joll, C. A., Alessandrino, M. J. & Heitz, A. Disinfection by-products from halogenation of aqueous solutions of terpenoids. *Water Res.* **44,** 232–242 (2010).

17. Kampioti, A. A. & Stephanou, E. G. Simultaneous determination of halogenated neutral and acidic disinfection by-products in drinking water by closed-loop stripping extraction and capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. A* **857,** 217–229 (1999).

18. Cancho, B. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes. *Water Res.* **34,** 3380–3390 (2000).

19. Espadaler, I. *et al.* Identification of organic pollutants in Ter river and its system

of reservoirs supplying water to Barcelona (Catalonia, Spain): A study by GC/MS and FAB/MS. *Water Res.* **31,** 1996–2004 (1997).

20. Martí, I., Lloret, R., Martín-Alonso, J. & Ventura, F. Determination of chlorinated toluenes in raw and treated water samples from the Llobregat river by closed loop stripping analysis and gas chromatography–mass spectrometry detection. *J. Chromatogr. A* **1077,** 68–73 (2005).

21. Vichi, S., Guadayol, J., Caixach, J., López, E. & Buxaderas, S. Comparative study of different extraction techniques for the analysis of virgin olive oil aroma. *Food Chem.* **105,** 1171–1178 (2007).

22. Bosch, J. *et al.* Volatile profiles of sparkling wines obtained by three extraction methods and gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) analysis. *Food Chem.* **105,** 428–435 (2007).

23. Belardi, Robert P.; Pawliszyn, J. B. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns. *Water Pollut. Res. J. Canada* **24,** 171–191 (1989).

24. Vaes, W. H. J., Mayer, P., Oomen, A. G., Hermens, J. L. M. & Tolls, J. Comments on 'Adsorption versus Absorption of Polychlorinated Biphenyls onto Solid-Phase Microextraction Coatings'. *Anal. Chem.* **72,** 639–641 (2000).

25. Parinet, J., Rodriguez, M. J. & Sérodes, J. Influence of water quality on the presence of off-flavour compounds (geosmin and 2-methylisoborneol). *Water Res.* **44,** 5847–56 (2010).

26. Saito, K., Okamura, K. & Kataoka, H. Determination of musty odorants, 2-methylisoborneol and geosmin, in environmental water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography--mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1186,** 434–7 (2008).

27. Watson, S. B., Brownlee, B., Satchwill, T. & Hargesheimer, E. E. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME. *Water Res.* **34,** 2818–2828 (2000).

28. Nakamura, S. & Daishima, S. Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl-tert-butyl ether, 1,4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **548,** 79–85 (2005).

29. Chen, X. *et al.* Simultaneous determination of ten taste and odor compounds in drinking water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry. *J. Environ. Sci.* **25,** 2313–2323 (2013).

30. Wu, D. & Duirk, S. E. Quantitative analysis of earthy and musty odors in drinking water sources impacted by wastewater and algal derived contaminants. *Chemosphere* **91,** 1495–501 (2013).

31. Chary, N. S. & Fernandez-Alba, A. R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters. *TrAC Trends Anal. Chem.* **32,** 60–75 (2012).

32. Ochiai, N., Sasamoto, K., Hoffmann, A. & Okanoya, K. Full evaporation dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry for uniform enrichment of odor compounds in aqueous samples. *J. Chromatogr. A* **1240,** 59–68 (2012).

33. Lu, X., Fan, C., Shang, J., Deng, J. & Yin, H. Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile sulfur compounds in odorous hyper-eutrophic freshwater lakes using gas chromatography with flame photometric detection. *Microchem. J.* **104,** 26–32 (2012).

34. Vogt, M. *et al.* Laboratory inter-comparison of dissolved dimethyl sulphide (DMS) measurements using purge-and-trap and solid-phase microextraction techniques during a mesocosm experiment. *Mar. Chem.* **108,** 32–39 (2008).

35. Zhao, R.-S., Lao, W.-J. & Xu, X.-B. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination. *Talanta* **62,** 751–6 (2004).

36. Stack, M. A., Fitzgerald, G., O'Connell, S. & James, K. J. Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere* **41,** 1821–1826 (2000).

37. Maia, R., Correia, M., Pereira, I. M. B. & Beleza, V. M. Optimization of HS-SPME analytical conditions using factorial design for trihalomethanes determination in swimming pool water samples. *Microchem. J.* **112,** 164–171 (2014).

38. Merib, J., Simão, V., Dias, A. N. & Carasek, E. Simultaneous determination of trihalomethanes and organochlorine pesticides in water samples by direct immersion-headspace-solid phase microextraction. *J. Chromatogr. A* **1321,** 30–7 (2013).

39. Cho, D.-H., Kong, S.-H. & Oh, S.-G. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Res.* **37,** 402–408 (2003).

40. Peñalver, A. Aplicación de la microextracción en fase sólida al análisis medioambiental. (Universitat Rovira i Virgili, 2002).

41. Bellar, T.A.; Lichtenberg, J. . Determining Volatile Organics at Microgram-per-

Litre Levels by Gas Chromatography. *Am. Water Work. Assoc.* **66,** 739–744 (1974).

42. USEPA. *Method 505.2: Volatile organic compounds in water by purge and trap capillary column gas chromatography with photoionization and electrolytic conductivity detectors in series*. (1986).

43. USEPA. *Method 524.2: Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry*.

44. USEPA. *Method 602: Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater; purgeable aromatics*.

45. Salemi, A., Lacorte, S., Bagheri, H. & Barceló, D. Automated trace determination of earthy-musty odorous compounds in water samples by on-line purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1136,** 170–5 (2006).

46. Gerbersmann, C., Lobinski, R. & Adams, F. C. Determination of volatile sulfur compounds in water samples, beer and coffee with purge and trap gas chromatography—microwave-induced plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **316,** 93–104 (1995).

47. Lara-Gonzalo, A., Sánchez-Uría, J. E., Segovia-García, E. & Sanz-Medel, A. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS. *Talanta* **74,** 1455–62 (2008).

48. Ikem, A. Measurement of volatile organic compounds in bottled and tap waters by purge and trap GC–MS: Are drinking water types different? *J. Food Compos. Anal.* **23,** 70–77 (2010).

49. Allonier, A. Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. *Talanta* **51,** 467–477 (2000).

50. Brown, M. A., Miller, S. & Emmert, G. L. On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems. *Anal. Chim. Acta* **592,** 154–61 (2007).

51. Khiari, D., Suffet, I. H. & Barrett, S. E. The determination of compounds causing fishy/swampy odors in drinking water supplies. *Water Sci. Technol.* **31,** 105–112 (1995).

52. Ning, L. *et al.* Identification of volatile components in Chinese Sinkiang fermented camel milk using SAFE, SDE, and HS-SPME-GC/MS. *Food Chem.* **129,** 1242–1252 (2011).

53. Zhang, C., Eganhouse, R. P., Pontolillo, J., Cozzarelli, I. M. & Wang, Y. Determination of nonylphenol isomers in landfill leachate and municipal wastewater using steam distillation extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1230,** 110–6 (2012).

54. Cotsaris, E. The identification of odorous metabolites produced from algal monocultures. *Water Sci. Technol.* **31,** 251–258 (1995).

55. Bartle, K. D. & Myers, P. History of gas chromatography. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **21,** 547–557 (2002).

56. Skoog, D. A. . & Leary, J. J. *Análisis Instrumental*. (McGraw-Hill, 1994).

57. Escalas, A. Estudi de compostos orgànics volàtils en una estació depuradora d'aigües residuals. (Univeristat Politècnica de Catalunya, 2002).

58. McLafferty, F. W. & Stauffer, D. B. Retrieval and interpretative computer programs for mass spectrometry. *J. Chem. Inf. Model.* **25,** 245–252 (1985).

59. McLafferty, F. W. & Stauffer, D. B. An improved comprehensive data base for matching unknown mass spectra. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **58,** 139–149 (1984).

60. Stauffer, D. B., McLafferty, F. W., Ellis, R. D. & Peterson, D. W. Adding forward searching capabilities to a reverse search algorithm for unknown mass spectra. *Anal. Chem.* **57,** 771–773 (1985).

61. Stein, S. E. An integrated method for spectrum extraction and compound identification from gas chromatography/mass spectrometry data. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **10,** 770–781 (1999).

62. Warr, W. A. Computer-assisted structure elucidation. *Anal. Chem.* **65,** 1087A–1095A (1993).

3 PARÀMETRES DE QUALITAT

3.1 INTRODUCCIÓ

El fet de treballar amb mostres reals fa que aquest estudi sigui representatiu del que succeeix realment en el món de les aigües envasades, però dificulten l'establiment sistemàtic d'uns paràmetres de qualitat ja que es desconeix *a priori* els compostos que es trobaran. Atès que hi ha compostos que només s'han trobat un cop, es va decidir no calcular tota una sèrie de paràmetres si no es trobava un analit amb una certa freqüència. Per aquest motiu s'han calculat els paràmetres de qualitat dels compostos més significatius que s'han trobat repetidament. La resta de compostos detectats s'han quantificat respecte el patró intern de cloroalcà més proper, aplicant els factors de recuperació i resposta adients, tal i com s'explica en l'apartat 2.4.2.

Els paràmetres de qualitat, com ho són la linealitat en l'interval de concentracions de treball, el límit de detecció instrumental, la repetitivitat i la precisió a llarg termini del senyal analític, s'han determinat per a la geosmina, el disulfur de dimetil, el trisulfur de dimetil i el diselenur de dimetil. Aquests compostos són els més freqüents i significatius identificats a les mostres analitzades amb olors descrits com "florit/terra mullada" i "podrit". L'adquisició d'aquests paràmetres s'ha realitzat en mode SIR, i les condicions s'indiquen en el *capítol 2*.

3.2 PROTOCOL D'ADQUISICIÓ EN L'ESPECTRÒMETRE DE MASSES

Per tal d'obtenir unes dades fiables i robustes, tant a nivell d'identificació dels espectres de masses com utilitzables a nivell quantitatiu, els paràmetres de control i verificació del bon funcionament de l'espectròmetre de masses es basen en el següent protocol:

- **Reglatge**: cal fer un reglatge manual i/o automàtic dels paràmetres de la font i de l'analitzador per obtenir un pics amb forma gaussiana i aconseguir la màxima intensitat *vs.* resolució.
- **Calibratge**: la massa es mesurada en base al calibratge amb un compost de referència del que es coneixen les masses i s'utilitza per establir la posició real en l'escala de masses (m/z).
- **Verificació:** s'ha de comprovar la correcta fragmentació dels ions i les seves intensitats relatives respecte a les descrites pel compost de referència.

Aquest protocol es realitza a diari, i en els aparells emprats per aquest estudi, el compost de referència és el PFTBA (perfluorotributilamina) i es segueixen les pautes descrites en el mètode USEPA 525.2[1].

3.3 RECTA DE CALIBRAT

Les rectes de calibrat s'han realitzat representant l'àrea total de cada compost respecte la del patró intern *vs.* la concentració de cada compost respecte la concentració del patró intern. Si la relació que hi ha al representar la concentració d'analit *vs.* el senyal instrumental enregistrat és lineal, es diu que aquell compost té un interval de linealitat entre les concentracions màxima i mínima estudiades. Un cop es van obtenir els primers resultats quantitatius aproximats dels compostos presents en les mostres, es va observar que l'interval de les concentracions a la que es trobaven els analits eren molt baixes, oscil·lant entre 1 i 40 ng/L; per tant, es van preparar els patrons de les rectes de calibrat en un interval d'aquest ordre.

Pels tractaments estadístics de dades s'ha treballat amb el MiniTab versió 16 i el paquet estadístic inclòs en Excel. Per estudiar la linealitat del treball s'ha triat l'estudi dels residuals de la recta de calibrat i la probabilitat normal. En l'estudi de residuals es representa la diferència entre la *y* ($Àrea_{analit}/Àrea_{patró\ intern}$) mesurada instrumentalment i la *y* predita per l'equació trobada per a la recta de calibrat respecte a la relació de concentracions entre cada compost i el patró intern corresponent. A l'hora de determinar l'interval de linealitat s'escullen aquells punts que quedin dintre de l'interval de confiança *y* ± 10%. Aquest tipus de representació permet validar la recta de calibrat i detectar si algun punt que s'hagi considerat dintre de la linealitat per tenir un valor r^2 del tipus 0,999... és erroni per donar una resposta sensiblement diferent respecte a la real de l'instrument.

3.3.1 Geosmina

S'han preparat patrons per volum dissolts en acetona compresos entre 0,2 ng/L i 20 ng/L (concentracions referides a l'aigua problema). Per comprovar que aquesta linealitat també s'acompleix en concentracions per sota i per sobre de l'interval estudiat, s'han preparat els patrons de 0,05 ng/L i 40 ng/L. Com a patró intern s'ha emprat el 1-clorodecà, donat que és un dels patrons interns que es fa servir en totes les extraccions de CLSA i és el que té el temps de retenció més proper al de la geosmina. Aquest patró intern té una concentració constant. En la *taula 3.1* s'indiquen les concentracions del analits i patrons interns de la recta de la geosmina.

patró	**P1**	**P2**	**P3**	**P4**	**P5**	**P6**	**P7**	**P8**	**P9**
Geosmina (ng/L)	0,24	1	2	5	10	15	20	0,05	40

Taula 3.1 Concentracions dels patrons de geosmina

La *figura 3.1* representa la recta de calibrat per a la geosmina amb les respostes del sistema GC-MS a les diferents concentracions. Els resultats obtinguts de l'anàlisi de dades es troben a la *taula 3.2*.

Es dedueix que:

- L'ordenada no és diferent de zero ja que P_{value} (0,47) > 0,05 i l'interval de confiança inclou el zero (-0,0279/0,01345).

- El pendent és diferent de zero, doncs P_{value} (3,53E-30) < 0,05.
- El pendent és superior a zero perquè el valor crític de és F < 0,005.
- El coeficient de variació dels factors de resposta és inferior al 5% (1,95%).

Les deduccions anteriors condueixen a la conclusió següent:

- El mètode compleix els requisits, i atès que la ordenada a l'origen és zero, és considerarà com a recta *y* = 2,0189*x*.

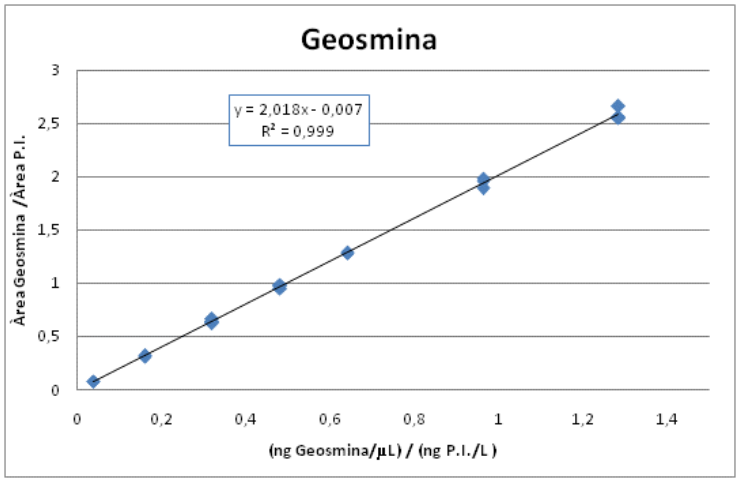


Fig. 3.1. Representació de la recta de calibrat per a la geosmina en el sistema GC-MS

Estadísticas de la regresión									
Coeficiente de correlación múltiple	0,999524563								
Coeficiente de determinación R^2	0,999049352								
R^2 ajustado	0,998999317								
Error típico	0,027018423								
Observaciones	21								
ANÁLISIS DE VARIANZA									
	Grados de libertad	*Suma de cuadrados*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Valor crítico de F*				
Regresión	1	14,57607542	14,57607542	19967,35777	3,53368E-30				
Total	20	14,58994533							
	Coeficientes	*Error típico*	*Estadístico t*	*Probabilidad*	*Inferior 95%*	*Superior 95%*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*	
Intercepción	-0,007268599	0,009901096	-0,73412067	0,471838364	-0,027991831	0,013454632	-0,027991831	0,013454632	
Variable X 1	2,018901345	0,014287452	141,3059014	3,53368E-30	1,988997363	2,048805326	1,988997363	2,048805326	

Taula 3.2 Resultats de l'anàlisi de dades

En l'estudi de residuals de la geosmina (*figura 3.2*) s'observa com els valors no presenten cap tendència; per tant, estan distribuïts aleatòriament.

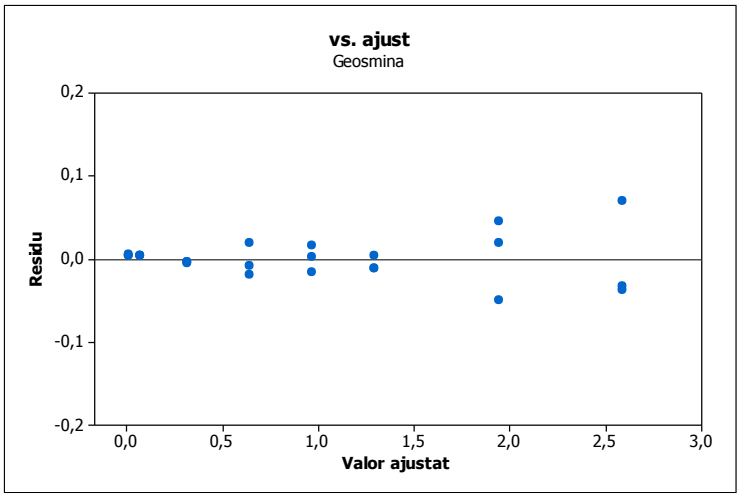


Fig. 3.2 Representació de l'estudi dels residuals en la recta de calibrat de la geosmina pel sistema GC-MS

En la gràfica de probabilitat normal (*figura 3.3*) s'observa que no hi ha cap punt de la recta que es consideri anòmal.

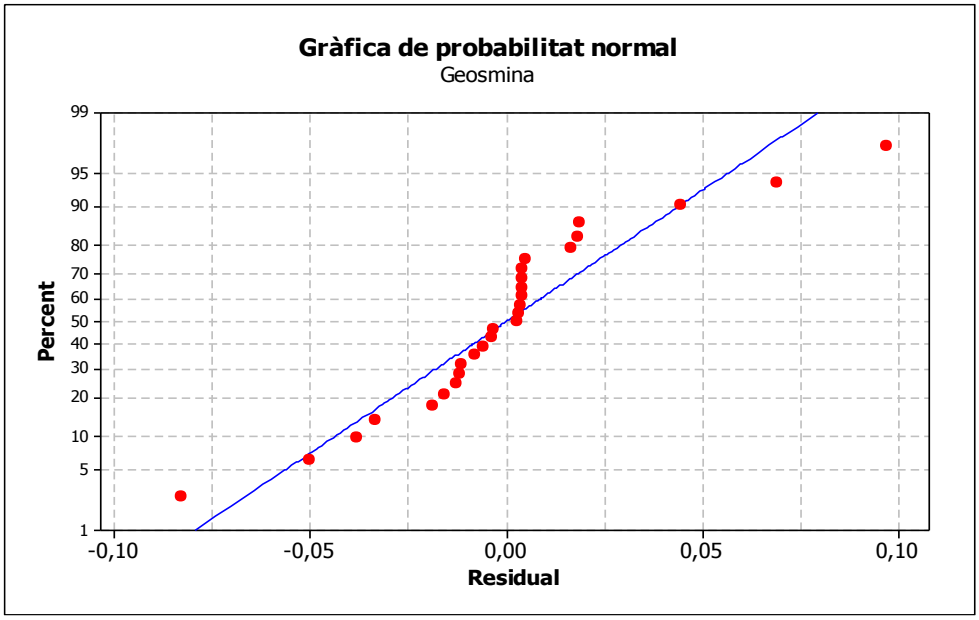


Fig. 3.3 Representació de l'estudi de la probabilitat normal en la recta de calibrat de la geosmina pel sistema GC-MS

Per comprovar si la linealitat es conserva a concentracions superiors i inferiors a les de la recta de calibrat, s'ha calculat una altra recta afegint el punts dels patrons de 0,05 ng/L i de 40 ng/L (patrons 8 i 9) (*figura 3.4*). Tal i com s'aprecia en l'esmentada figura, la linealitat de la recta de la geosmina es continua complint un cop afegits els patrons esmentats.

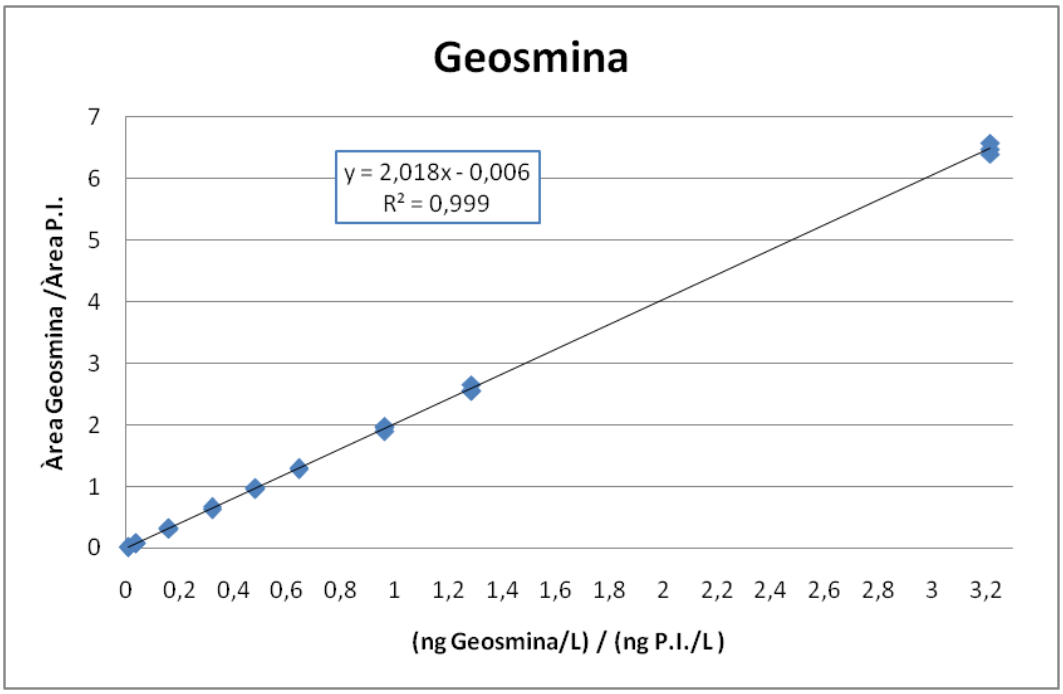


Fig. 3.4 Representació de la recta de calibrat per la geosmina en el sistema GC-MS afegint els patrons 8 i 9 de la taula 3.1.

3.3.2 Derivats de sofre

Es van detectar tres compostos metilats amb dos, tres i quatre sofres. S'han realitzat les rectes del disulfur de dimetil i del trisulfur de dimetil ja que eren els que es trobaven amb més freqüència. El patró de disulfur de dimetil s'ha preparat per pes i el de trisulfur per volum, i s'han dissolt en acetona.

Com a patró intern s'ha fet servir el 1-clorohexà, doncs és un dels patrons interns que es fa servir en totes les extraccions de CLSA i és el que té el temps de retenció més proper als dos sulfurs de dimetil. Aquest patró intern té una concentració constant de 4 ng/L. Per comprovar que aquesta linealitat també s'acompleix a concentracions per sota i per sobre, s'han preparat patrons d'un interval que cobreix aproximadament 0,05 ng/L i 20 ng/L (aquestes concentracions fan referència a les concentracions en l'aigua problema). En la *taula 3.3* es recullen les concentracions exactes dels analits i patrons interns de cadascuna de les solucions patrons.

	Concentració (ng/µL)						
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
CH_3-S_2-CH_3	0,96	2,40	4,61	6,73	9,62	0,048	19,24
CH_3-S_3-CH_3	1,17	2,94	5,65	8,24	11,57	0,058	23,55

Taula 3.3 Concentracions dels patrons del derivats de sofre.

Disulfur de dimetil

La *figura 3.5* representa la recta de calibrat per al disulfur de dimetil amb les respostes del sistema GC-MS a les diferents concentracions.

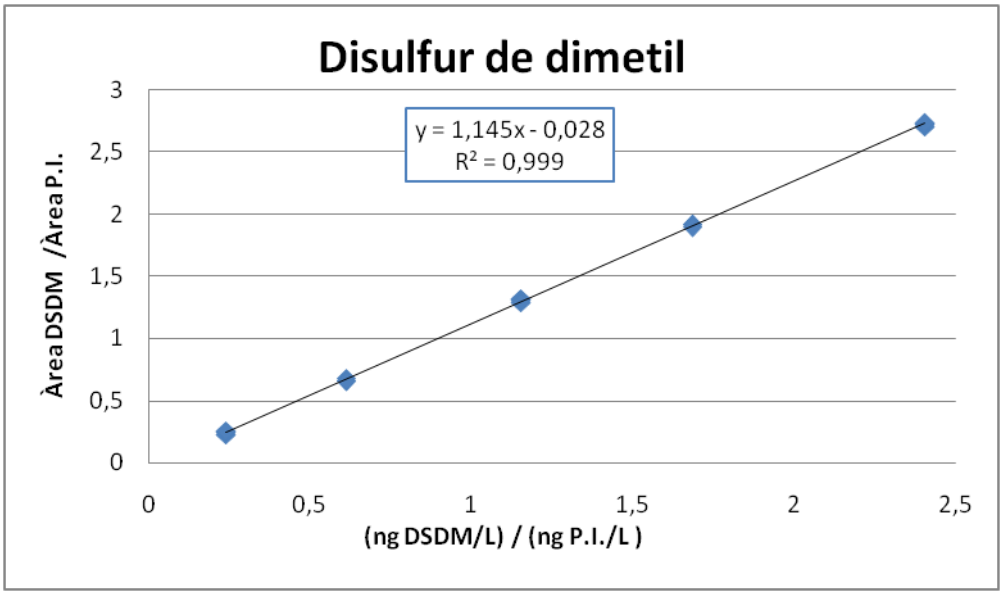


Fig. 3.5 Representació de la recta de calibrat per al disulfur de dimetil al sistema GC-MS

Els resultats obtinguts de l'anàlisi de dades són en la *taula 3.4*.

Estadísticas de la regresión								
Coeficiente de correlación múltiple	0,999862471							
Coeficiente de determinación R^2	0,999724962							
R^2 ajustado	0,999703805							
Error típico	0,015690972							
Observaciones	15							
ANÁLISIS DE VARIANZA								
	Grados de libertad	*Suma de cuadrados*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Valor crítico de F*			
Regresión	1	11,63403223	11,63403223	47253,12895	1,55859E-24			
Residuos	13	0,003200686	0,000246207					
Total	14	11,63723292						
	Coeficientes	*Error típico*	*Estadístico t*	*Probabilidad*	*Inferior 95%*	*Superior 95%*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Intercepción	-0,02878209	0,007598127	-3,788050778	0,002258021	-0,045196845	-0,012367335	-0,045196845	-0,012367335
Variable X 1	1,145825792	0,005271125	217,3778483	1,55859E-24	1,134438219	1,157213365	1,134438219	1,157213365

Taula 3.4 Resultats de l'anàlisi de dades

Es dedueix que:

- La ordenada és diferent de zero ja que P_{value} (0,00225) < 0,05 i l'interval de confiança no inclou el zero (-0,04519/-0,01236).
- El pendent és diferent de zero, doncs P_{value} (1,558E-24) < 0,05.
- El pendent és superior a zero perquè el valor crític de F és < 0,005.
- El coeficient de variació dels factors de resposta és inferior al 5% (4,87%).
- El mètode acompleix tots els requisits de linealitat, amb l'excepció de que l'ordenada és significativament diferent de zero. Tot i això, degut a què aquest valor d'ordenada és inferior al 2% del valor mig de la recta, és considera acceptable.

En l'estudi de residuals del disulfur de dimetil (*figura 3.6*) s'observa com els valors no presenten cap tendència, per tant estan aleatòriament distribuïts.

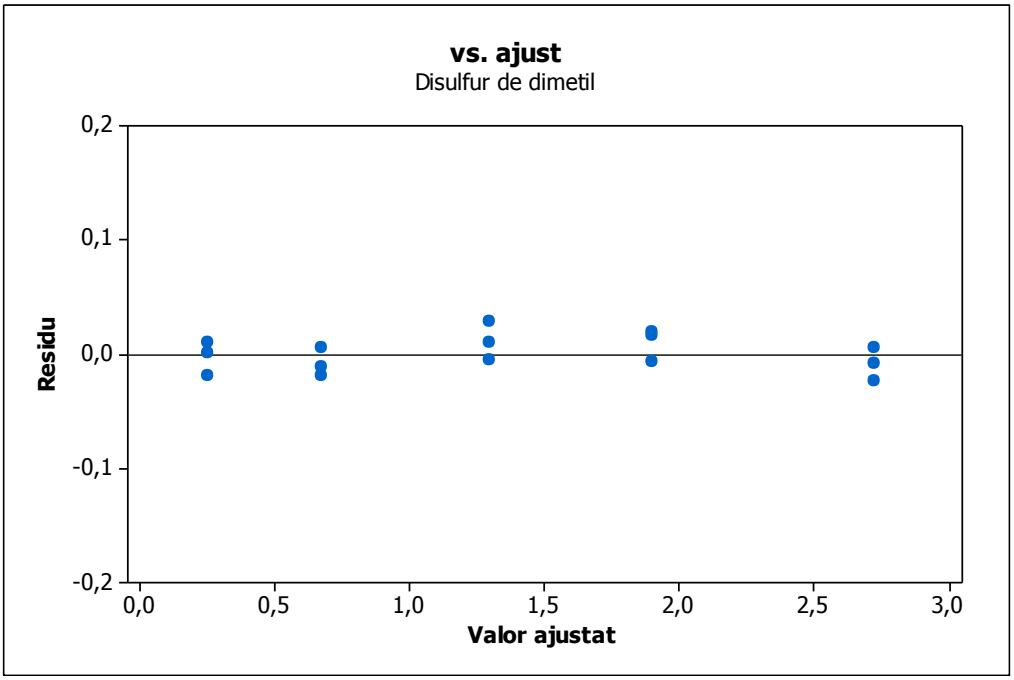


Fig. 3.6 Representació de l'estudi dels residuals en la recta de calibrat de disulfur de dimetil pel sistema GC-MS

En la gràfica de probabilitat normal pel disulfur de dimetil (*figura 3.7*) s'observa com no hi cap punt de la recta que es consideri anòmal.

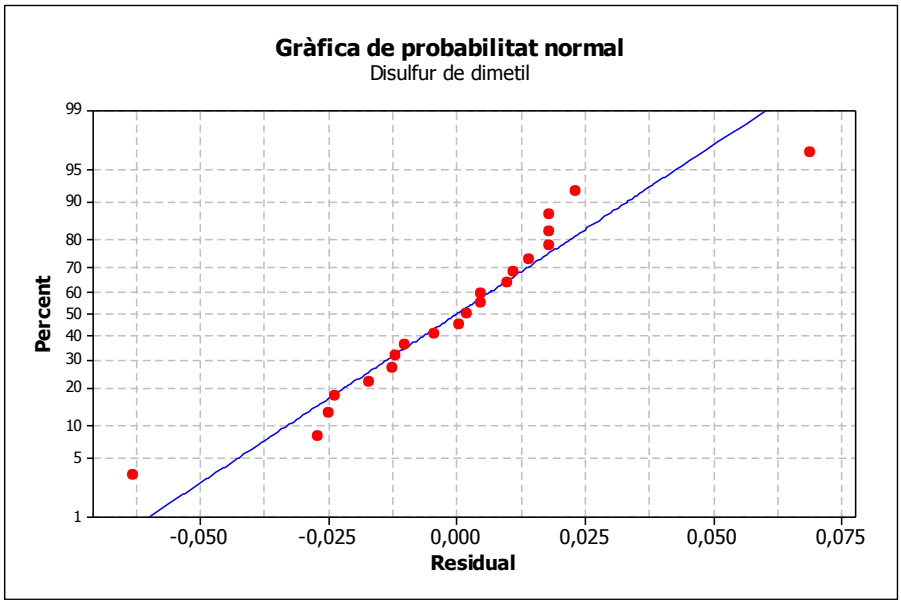


Fig. 3.7 Representació de l'estudi de la probabilitat normal en la recta de calibrat del disulfur de dimetil pel sistema GC-MS

Per comprovar si la linealitat es conserva a concentracions superiors i inferiors a les de la recat de calibrat, s'ha calculat una altra recta afegint els punts del patró de 0,048 ng/L i el de 19,24 ng/L (patrons 6 i 7) (*figura 3.8*).

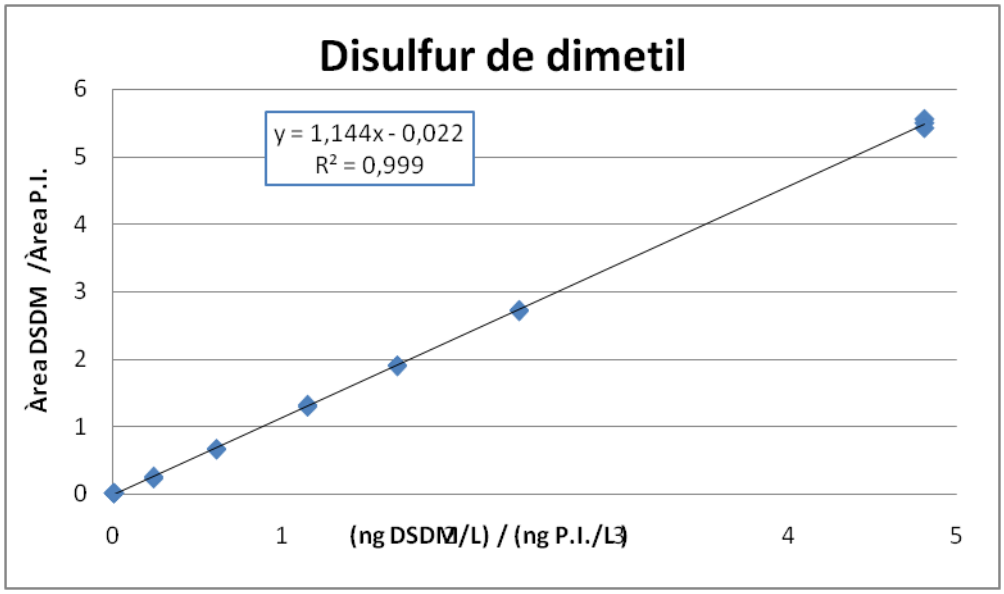


Fig. 3.8 Representació de la recta de calibrat per al disulfur de dimetil al sistema GC-MS incloent-hi els punts de 0,048 i 19,24 ng/L (patrons 6 i 7 respectivament de la taula 3.2)

Tal i com s'aprecia a la *figura 3.8*, la linealitat de la recta del disulfur de dimetil es manté un cop afegits els patrons de 0,048 ng/L i el de 19,24 ng/L.

Trisulfur de dimetil

La *figura 3.9* representa la recta de calibrat per al trisulfur de dimetil amb les respostes del sistema GC-MS a les diferents concentracions. Els resultats obtinguts de l'anàlisi de dades són a la *taula 3.5*

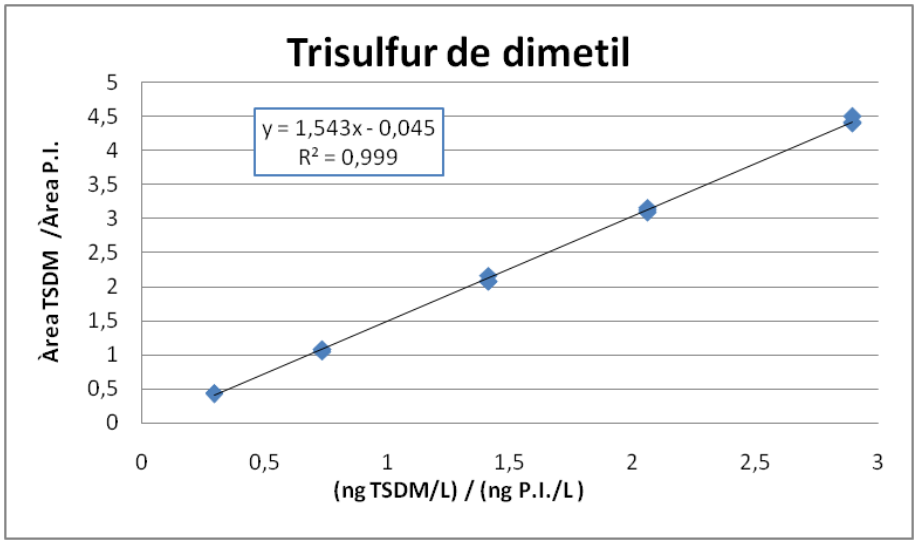


Fig. 3.9 Representació de la recta de calibrat per al trisulfur de dimetil en el sistema GC-MS

Estadísticas de la regresión								
Coeficiente de correlación múltiple	0,999625674							
Coeficiente de determinación R^2	0,999251488							
R^2 ajustado	0,99919391							
Error típico	0,04208595							
Observaciones	15							
ANÁLISIS DE VARIANZA								
	Grados de libertad	*Suma de cuadrados*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Valor crítico de F*			
Regresión	1	30,73926816	30,73926816	17354,78532	1,04486E-21			
Residuos	13	0,023025954	0,001771227					
Total	14	30,76229411						
	Coeficientes	*Error típico*	*Estadístico t*	*Probabilidad*	*Inferior 95%*	*Superior 95%*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Intercepción	-0,045435394	0,020461558	-2,220524646	0,044775541	-0,089639902	-0,001230885	-0,089639902	-0,001230885
Variable X 1	1,543119582	0,011713588	131,7375623	1,04486E-21	1,517813913	1,568425251	1,517813913	1,568425251

Taula 3.5 Resultats de l'anàlisi de dades

Es dedueix que:

- La ordenada és diferent de zero ja que P_{value} (0,044) < 0,05 i l'interval de confiança no inclou el zero (-0,0896/-0,0012).
- El pendent és diferent de zero, doncs P_{value} (1,E044-21) < 0,05.
- El pendent és superior de zero per què el valor crític de F és < 0,005.
- El coeficient de variació els factors de resposta és inferior al 5% (2,5%).
  Conclusió final:

El mètode compleix tots els requisits de linealitat, a excepció de que la ordenada és significativament diferent de zero. Tot i això, com aquest valor d'ordenada és inferior al 2% del valor mig de la recta, és considerà acceptable.

En l'estudi de residuals del trisulfur de dimetil (*figura 3.10*) s'observa com els valors no presenten cap tendència, per tant estan aleatòriament distribuïts.

En la gràfica de probabilitat normal pel trisulfur de dimetil (*figura 3.11*) s'observa com no hi ha cap punt de la recta que es consideri anòmal. Per comprovar si la linealitat es conserva a concentracions superiors i inferiors a les de la recat de calibrat del trisulfur

de dimetil, s'ha confeccionat una altra recta (figura 3.12) afegint el punts del patró de 0,058 ng/L i el de 23,55 ng/L (patrons 6 i 7).

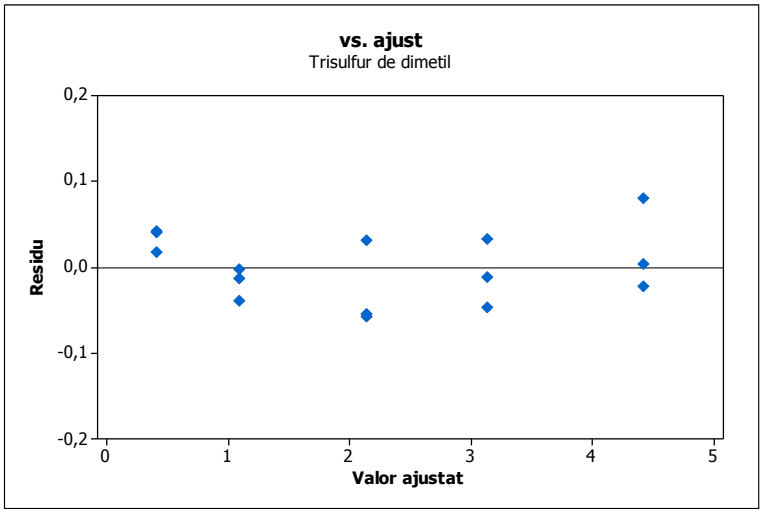


Fig. 3.10 Representació de l'estudi de residuals en la recta de calibrat del trisulfur de dimetil en el sistema GC-MS

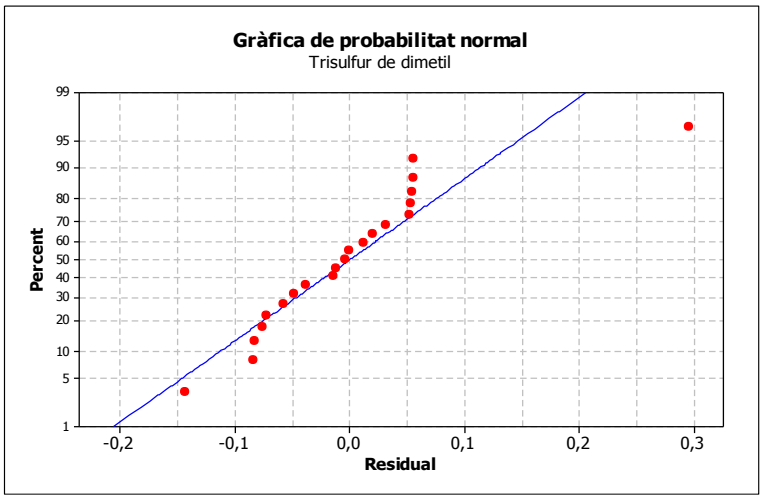


Fig. 3.11 Representació de l'estudi de la probabilitat normal en la recta de calibrat del trisulfur de dimetil pel sistema GC-MS.

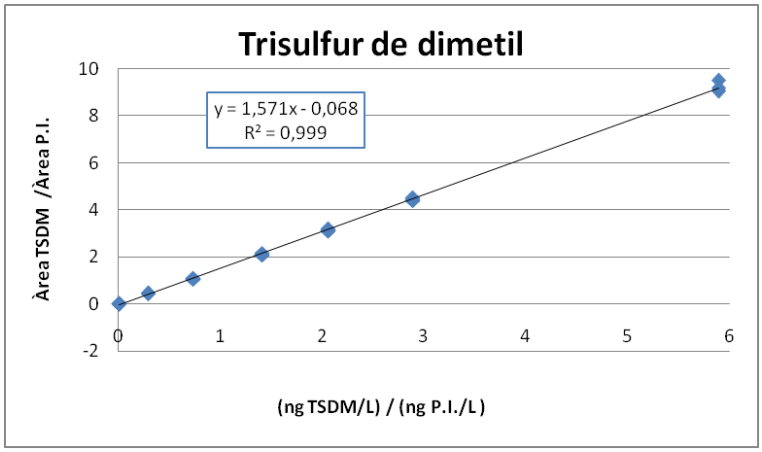


Fig. 3.12 Representació de la recta de calibrat per al trisulfur de dimetil al sistema GC-MS incloent els punts de 0,058 i 23,55 ng/µL (patrons 6 i 7 respectivament de la taula 3.3)

Tal i com es pot observar a la *figura 3.12*, la linealitat de la recta del trisulfur de dimetil es manté un cop afegits els patrons de 0,048 ng/L i el de 23,55 ng/L.

3.3.3 Derivats de seleni

A l'inici d'aquest estudi, els patrons de seleni no es comercialitzaven, per aquest motiu, la identificació inicial dels derivats de seleni, tan del selenur de dimetil com del diselenur de dimetil, es van haver de fer (tal i com s'explica extensament en l'apartat 4.2.1.2) mitjançant una simulació isotòpica, mentre que la seva quantificació es va dur a terme respecte el cloroalcà més proper.

Quan es va poder disposar comercialment del patró de diselenur de dimetil, es va poder preparar la recta de calibrat i calcular els seus paràmetres de qualitat, i es van corroborar els seus temps de retenció. El patró de diselenur de dimetil s'ha preparat per pes i s'ha dissolt en acetona. Com a patró intern s'ha fet servir el 1-clorohexà, doncs és un dels patrons interns que es fa servir en totes les extraccions de CLSA i és el que té un temps de retenció més proper. Aquest patró intern té una concentració constant de 4,97 ng/L.

Per comprovar que aquesta linealitat també s'acompleix a concentracions per sota i per sobre, s'han preparat patrons d'aproximadament 0,7 ng/L i 27 ng/L (aquestes concentracions fan referència a la concentració en l'aigua problema).

En la *taula 3.6* es recullen les concentracions exactes dels analits i patrons interns de cadascuna de les solucions patrons.

	Concentració (ng/L)						
CH_3-Se_2-CH_3	1,54	4,63	7,71	10,80	13,89	0,77	27,78

Taula 3.6 Concentracions dels patrons del diselenur de dimetil

La *figura 3.13* representa les respostes cromatogràfiques del diselenur de dimetil.

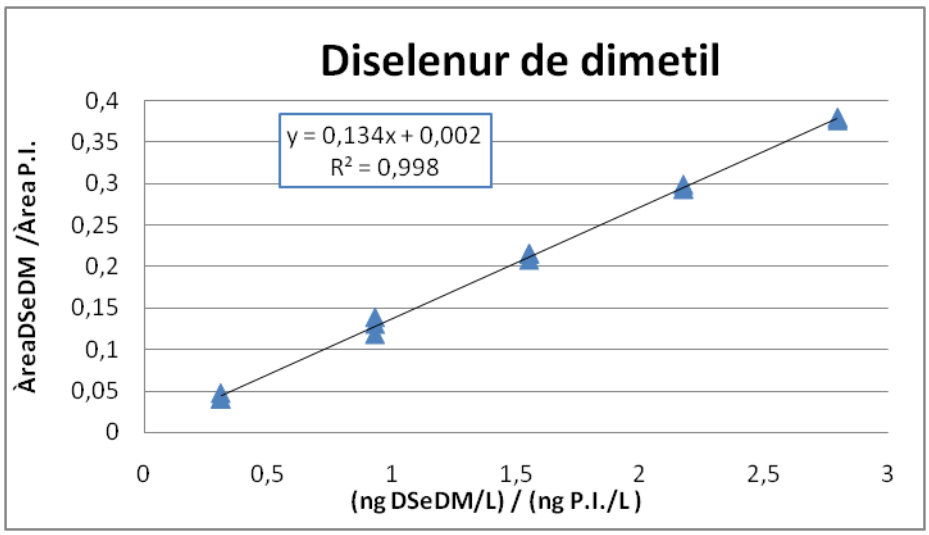


Fig. 3.13 Representació de la recta de calibrat per al diselenur de dimetil al sistema GC-MS.

Els resultats obtinguts de l'anàlisi de dades els e la taula 3.7.

Estadísticas de la regresión								
Coeficiente de correlación múltiple	0,999228549							
Coeficiente de determinación R^2	0,998457694							
R^2 ajustado	0,998339055							
Error típico	0,004996994							
Observaciones	15							
ANÁLISIS DE VARIANZA								
	Grados de libertad	*Suma de cuadrados*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Valor crítico de F*			
Regresión	1	0,210145538	0,210145538	8415,93757	1,14822E-19			
Residuos	13	0,000324609	2,49699E-05					
Total	14	0,210470147						
	Coeficientes	*Error típico*	*Estadístico t*	*Probabilidad*	*Inferior 95%*	*Superior 95%*	*Inferior 95,0%*	*Superior 95,0%*
Intercepción	0,002651627	0,002620098	1,012033179	0,32998859	-0,003008752	0,008312005	-0,003008752	0,008312005
Variable X 1	0,134730194	0,001468634	91,73841927	1,1482E-19	0,131557402	0,137902985	0,131557402	0,137902985

Taula 3.7 Resultats de l'anàlisi de dades

Es dedueix que:

- La ordenada no és diferent de zero ja que P_{value} (0,329) > 0,05 i l'interval de confiança inclou el zero (-0,0003/0,0083).
- El pendent és diferent de zero, doncs P_{value} (1,1482E-19) < 0,05.
- El pendent és superior de zero perquè el valor crític de F és < 0,005.
- El coeficient de variació els factors de resposta és inferior al 5% (4,88%).

Conclusió final:

El mètode compleix els requisits, i com la ordenada a l'origen és zero, és considerarà com a recta y=1,5717x.

En l'estudi de residuals del disulfur de dimetil s'observa com els valors no presenten cap tendència, per tant estan distribuïts aleatòriament (*figura 3.14*).

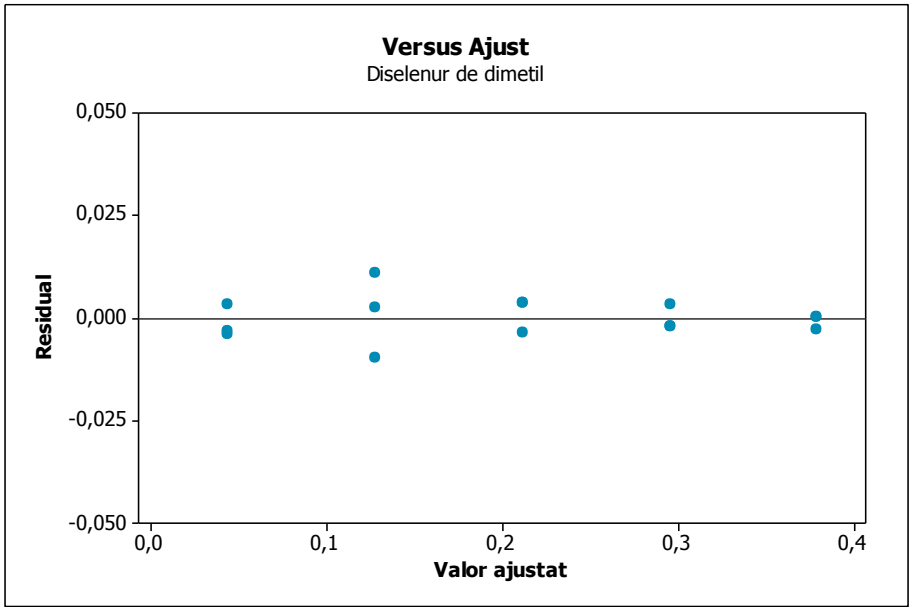


Fig. 3.14 Representació de l'estudi de residuals en la recta de calibrat del diselenur de dimetil en el sistema GC-MS.

En la gràfica de probabilitat normal pel diselenur de dimetil (*figura 3.15*) s'observa com no hi cap punt de la recta que es consideri anòmal.

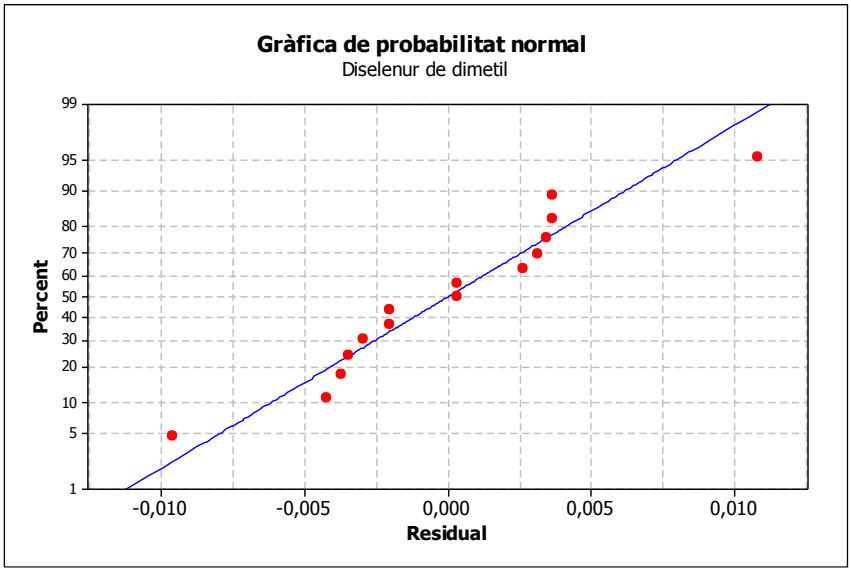


Fig. 3.15 Representació de l'estudi de la probabilitat normal en la recta de calibrat del diselenur de dimetil pel sistema GC-MS

Per comprovar si la linealitat es conserva a concentracions superiors i inferiors a les de la recat de calibrat del trisulfur de dimetil, s'ha construït una altra recta afegint el punts dels patrons de 0,77 ng/L i de 27,78 ng/L (patrons 6 i 7) (*figura 3.16*).

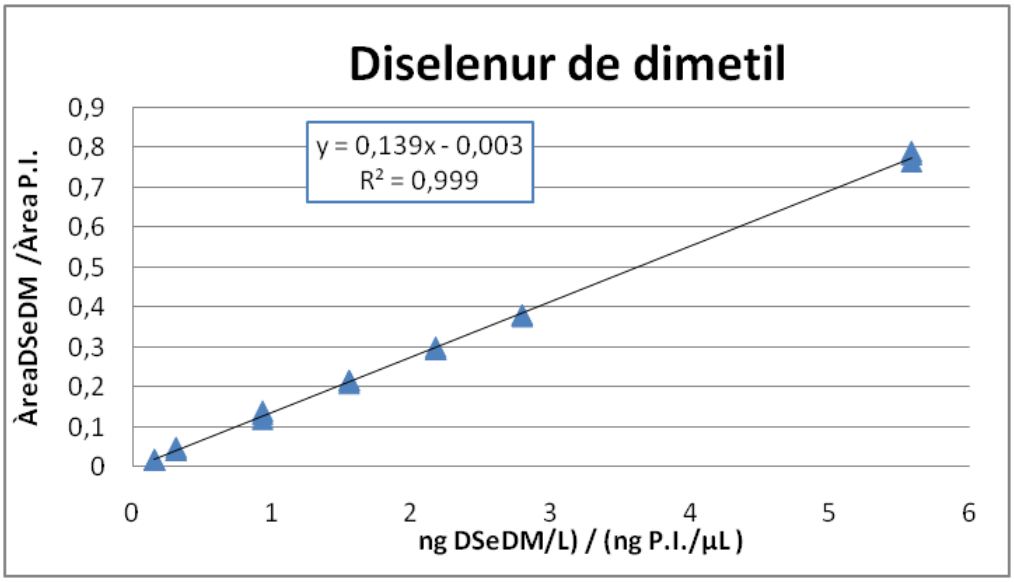


Fig. 3.16 Representació de la recta de calibrat per al diselenur de dimetil al sistema GC-MS incloent els punts de 0,77 i 27,78 ng/L

Tal i com es pot observar a la *figura 3.16*, la linealitat de la recta del diselenur de dimetil es manté un cop afegits els patrons de 0,77 ng/L i 27,78 ng/L.

Es conclou que per l'interval de concentracions seleccionat per la geosmina, el disulfur de dimetil, el trisulfur de dimetil i el diselenur de dimetil (veure les *taules 3.1, 3.2 i 3.3* per concentracions exactes) s'obté una resposta lineal.

3.4 LÍMITS DE DETECCIÓ INSTRUMENTAL

3.4.1 Límit de detecció i de quantificació instrumental

El límit de detecció (LD) és la mínima quantitat d'analit que pot ser detectat amb un nivell de confiança determinat, mentre el límit de quantificació (LQ) és la concentració més baixa d'analit que pot ser determinada amb un nivell acceptable d'incertesa[2]. Existeixen diferents mètodes per determinar els límits de detecció i quantificació instrumental, i en aquest treball s'ha optat per calcular-los a partir de la solució patró més diluïda de cada compost.

Amb les adquisicions realitzades en mode SIR dels patrons més diluïts de geosmina, disulfur de dimetil i trisulfur de dimetil (aproximadament 0,05 ng/L en els tres patrons) i en les millors condicions, es va mesurar la relació senyal/soroll(1) pel pic del compost corresponent a l'ió emprat en la quantificació. Per a cada compost, el càlcul realitzat per a obtenir el límit de detecció instrumental fou el següent (per al límit de quantificació, en lloc d'un factor de 3, s'aplica un factor de 10):

$$LD = m_{inj} 3 \left(\frac{N}{S}\right)$$

on : *LD* és el límit de detecció instrumental (ng).
m_{inj} és la massa de compost injectada (ng).
N és el nivell de soroll del fragmentograma en les proximitats del pic del compost(1).
S és el senyal del pic del compost en el fragmentograma(1).

(1)mesurat amb el programa signal/noise del software Excalibur.

La *taula 3.8* presenta les resultats els límits de detecció instrumentals.

COMPOST	LD	LQ
Geosmina	0,25 pg	0,83 pg
Disulfur de dimetil	1,7 pg	5,6 pg
Trisulfur de dimetil	2,6 pg	8,6 pg
Diselenur de dimetil	4,1 pg	13,7 pg

Taula 3.8 Límits de detecció i quantificació instrumentals obtinguts pels compostos indicats per GC-MS en mode SIR

3.5 REPETITIVITAT I PRECISIÓ A LLARG TERMINI

3.5.1 Repetitivitat

La repetitivitat o la precisió a curt termini, es defineix com la variació de les dades obtingudes en un laboratori que empra el mateix mètode, en les mateixes condicions experimentals de l'analista, instrument, etc., durant un curt espai de temps.

Per avaluar aquest paràmetre de qualitat, s'ha injectat en un mateix dia durant 5 vegades consecutives 1 µL de patró. La injecció ha estat manual i *on-column*. No s'han injectat tots els punts de la recta, sinó els que s'indiquen en les taules corresponents.

Els càlculs per obtenir aquesta repetitivitat han consistit en calcular el % de la mitja de la desviació estàndard relativa de l'àrea de l'analit respecte l'àrea del patró intern de cada concentració triada. Per a la geosmina es van fer 5 proves de repetitivitat, per comprovar si els valors oscil·laven significativament. És a dir, es va valorar la repetitivitat durant 5 dies diferents (*taula 3.9*).

Repetitivitat (% RSD)	**Concentració (ng/L)**			
Geosmina	0,05	0,2	4	8
1	-	4,4	1,0	1,7
2	-	0,7	3,2	0,9
3	5,7	0,3	1,8	0,6
4	5,1	3,7	0,8	0,2
5	2,0	0,9	0,9	0,9

Taula 3.9 Repetitivitat de la geosmina mitjançant GC-MS en mode SIR

Per a la valoració de la repetitivitat del disulfur i trisulfur de dimetil es va procedir de la mateixa manera que amb la geosmina, però només es va fer un cop. És a dir, es va injectar cada patró 5 cop seguits al llarg d'un dia.

En la *taula 3.10* es recullen els resultats obtinguts per al disulfur de dimetil i en la *taula 3.11* els obtinguts per al trisulfur de dimetil.

	$CH_3S_2CH_3$				
Concentració (ng/L)	0,96	2,4	4,61	6,73	9,62
Repetitivitat (%RSD)	3,9	1,4	6,4	3,9	3,9

Taula 3.10 Repetitivitat de disulfur de dimetil mitjançant GC-MS en mode SIR

	$CH_3S_3CH_3$				
Concentració (ng/L)	1,17	2,94	5,65	8,24	11,57
Repetitivitat (%RSD)	1,3	2,1	5,5	3,1	1,2

Taula 3.11 Repetitivitat del trisulfur de dimetil mitjançant GC-MS en mode SIR

La repetititivitat del diselenur de dimetil es va avaluar injectant cada patró 5 cops seguits en un mateix dia. En la *taula 3.12* es recullen els resultats.

	$CH_3Se_2CH_3$			
Concentració (ng/L)	4,63	7,71	10,80	13,89
Repetitivitat (%RSD)	3,42	1,98	3,18	3,98

Taula 3.12 Repetitivitat de diselenur de dimetil mitjançant GC-MS en mode SIR

El valor més alt de la repetitivitat en la geosmina ha estat un 5,7%, i ha estat en el patró de menor concentració de verificació de linealitat (no emprat en la recta de quantificació). En la repetitivitat del disulfur de dimetil, el valor més alt ha estat 6,4%, i en la de trisulfur de dimetil 5,5%, ambdues en el patró de 5 ng/L. El valor més alt de la repetitivitat en diselenur de dimetil ha estat 3,98%, en el patró més concentrat. Tenint en compte que la injecció ha estat manual i en mode on-column i tots els valors es troben per sota del 10%, es conclou que el sistema GC-MS té una bona precisió a curt termini.

3.5.2 Precisió a llarg termini

La precisió a llarg termini expressa la variabilitat dels resultats en una sèrie de mesures obtingudes en espais de temps relativament llargs. Per dur a terme les mesures de la precisió a llarg termini en aquest estudi, s'han injectat manualment i en mode *on-column* 1 µL de cadascun dels patrons de la recta de calibrat durant 5 dies diferents. Aquest paràmetre s'ha calculat com el % de la mitja de la mesura de la desviació estàndard relativa de l'àrea de l'analit (%RSD) respecte a l'àrea del patró intern de cada grup del cinc resultats diaris i pels patrons de la recta indicats en les *taules 3.13*, *3.14, 3.15* i *3.16.*

	Geosmina			
Patrons (ng/L)	0,05	0,2	4	8
Precisió a llarg termini (%RSD)	9,8	9,5	6,1	8,8

Taula 3.13. Precisió a llarg termini de la geosmina mitjançant GC-MS en mode SIR

	$CH_3S_2CH_3$						
Patrons (ng/L)	0,04	0,96	2,4	4,61	6,73	9,62	19,24
Precisió a llarg termini (%RSD)	9,4	4,6	7,1	6,5	5,7	5,6	6,3

Taula 3.14. Precisió a llarg termini del disulfur de dimetil mitjançant GC-MS en mode SIR

	$CH_3S_3CH_3$						
Patrons (ng/L)	0,05	1,17	2,94	5,65	8,24	11,57	23,55
Precisió a llarg termini (%RSD)	9,4	9,5	5,6	8,5	6,6	9,4	9,7

Taula 3.15. Precisió a llarg termini del trisulfur de dimetil mitjançant GC-MS en mode SIR

	$CH_3Se_2CH_3$			
Patrons (ng/L)	4,63	7,71	10,80	13,89
Precisió a llarg termini (%RSD)	9,89	6,18	7,29	5,75

Taula 3.16. Precisió a llarg termini del diselenur de dimetil mitjançant GC-MS en mode SIR

Els valors a llarg termini són lleugerament superiors als de curt termini, sent del 9,8% per la geosmina, del 9,4% pel disulfur de dimetil i del 9,4% pel trisulfur de dimetil i 9,89% per diselenur de dimetil els valors més elevats. Tots els valors de precisió a llarg termini indicats abans, es donen en les concentracions més baixes de patrons, però segueixen estant per sota del 10%. Es conclou que el sistema GC-MS té una bona precisió a llarg termini.

3.6 FACTORS DE RESPOSTA I RECUPERACIÓ

A banda de les rectes de calibratge i paràmetres de qualitat relacionats amb les primeres, cal conèixer la recuperació de cada compost quan es realitza una extracció de CLSA i per tant, prèviament s'ha de calcular quin factor de resposta té cada compost respecte al patró intern que es compara. Per avaluar aquests dos paràmetres, es va procedir tal com s'indica a continuació.

3.6.1 Factor de resposta

Es van preparar patrons amb les següents concentracions indicades a la *taula 3.17*.

Compost	Concentració (ng/L)	Temps de retenció (min)	Ió de Quantificació (m/z)
Geosmina	100,0	33,58	112
Disulfur de dimetil	100,0	9,81	94
Trisulfur de dimetil	100,0	18,89	126
Diselenur de dimetil	100,0	15,32	190
ClC_6	20,0	14,26	91
ClC_{10}	20,0	29,52	91

Taula 3.17 Concentració, temps de retenció i ió de quantificació emprats pel càlcul del factor de resposta

Es van injectar les mescles de compost amb el cloroalcà més proper directament al sistema GC-MS per poder calcular quina relació d'àrees hi havia entre ells. Els càlculs es troben detallats al *capítol 2*. Es va fer la injecció per triplicat. Els factors de resposta calculats es mostren a la *taula 3.18*. L'objectiu de quantificar els compostos amb el cloroalcà més proper també es pot veure al *capítol 2*.

Compost	Factor de resposta
Geosmina	1
disulfur de dimetil (Clc_5)	1,1
trisulfur de dimetil (Clc_6)	0,9
diselenur de dimetil (Clc_6)	1,2

Taula 3.18 Factors de resposta calculats

3.6.2 Factor de recuperació

Un cop es van tenir els factors de resposta, es va procedir a fer l'extracció de CLSA. Es van preparar patrons de 10 ng/L dels compostos i de 20 ng/L dels cloroalcans

(concentracions referides al patrons en l'aigua). Un cop preparats es va afegir 10 µL a 950 mL d'aigua que va ser analitzada per CLSA com es procedeix habitualment. Aquest procés es va repetir 3 vegades. Els resultats obtinguts van ser els que es troben a la *taula 3.19*.

	% Recuperació	
Compost	**10 ng/L**	**40 ng/L**
Geosmina	88 ±2	92 ±2
Disulfur de dimetil	28 ±3	62 ±1
Trisulfur de dimetil	98 ± 3	98 ± 2
Diselenur de dimetil	25 ± 3	41 ± 2

Taula 3.19 % de recuperació obtinguts

Aquest valors es van aplicar en tots els resultats obtinguts. Cal destacar la pobre recuperació i factor de resposta del disulfur i diselenur de dimetil, fet que indica que tot i que el pic detectat en el cromatograma sigui petit, la seva concentració augmentarà un cop s'apliquin el factors de resposta i recuperació.

REFERÈNCIES

[1] USEPA, *Method 525.2: Determination of Semivolatile Organics in Water by Solid-Phase Extraction and GC/MS Detection*.

[2] S. L. R. Ellison, V. J. Barwick, T. J. D. Farrant, *Practical Statistics for the Analytical Scientist*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2009**.

4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1 ORGANITZACIÓ I CLASSIFICACIÓ DELS RESULTATS

Per facilitar l'organització dels resultats, es seguirà l'esquema proposat en l'apartat 1.1.3 amb la variació indicada amb la fletxa de l'esquema de la *figura 4.1*: les olors generades durant el procés d'embotellament s'inclouran en l'apartat de materials. En el capítol d'introducció es tracten els materials i els productes de desinfecció per separat, però a l'estudiar els resultats de les mostres s'observa que les olors del procés d'embotellament (on s'inclouen els subproductes de desinfecció, el THM i els àcids haloacètics) es troben majoritàriament en les ampolles de vidre i els bidons de policarbonat (PC), ja que aquests dos materials són sotmesos a un procés de neteja.

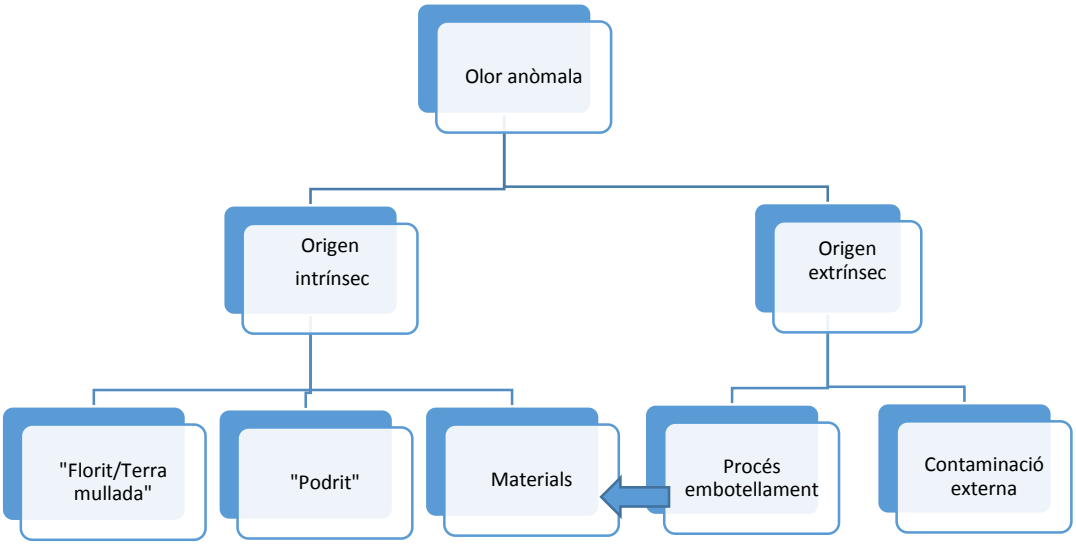


Fig. 4.1. Esquema de l'organització de resultats

L'esquema de la *figura 4.2* mostra el procediment de treball seguit des de que es detecta una mala olor fins a la seva analítica.

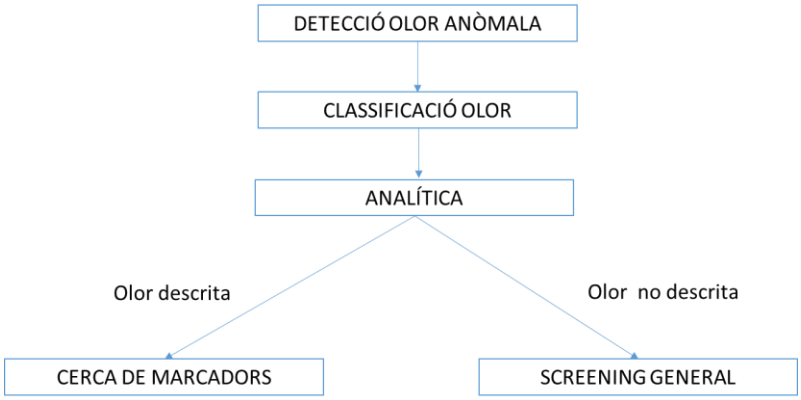


Fig. 4.2 Esquema del procediment del tractament de les mostres

Els compostos identificats han estat quantificats tal i com s'especifica en l'apartat 2.4.2.

4.2 OLORS INTRÍNSEQUES EN L'AIGUA I L'ENVÀS

Es defineix com olor intrínseca aquella que sigui originada en la mateixa ampolla d'aigua, i aquesta comprèn dos parts ben diferenciades:

- AIGUA
- ENVÀS

En un primer moment només es va considerar l'aigua com origen d'olors intrínseques, però al detectar que sovint l'olor provenia de l'envàs, es va incloure dins d'aquest grup.

4.2.1 Olors de la pròpia aigua

En aquest apartat es tractaran les olors que s'han detectat el la mateixa aigua.

4.2.1.1 Olor a "florit, terra mullada"

S'analitzen 12 mostres que venen catalogades com a mostres amb olor a "florit/terra mullada". Totes són mostres d'aigua envasada en PET. S'identifiquen els descriptors de la olor a "florit/terra mullada" descrits en l'apartat 1.2.1.1 de la introducció:

- MIB: detectat a la mostra 3
- Geosmina: detectada a les mostres 6, 9, 10 i 11.
- Pirazines:
  - 2-metoxi-3-isopropil (5 o 6)-metilpirazina: detectada a la mostra 12.
  - 2-isobutil-3-metoxipirazina: detectada a la mostra 5.

Anàlisi dels components identificats
a) Geosmina
Els resultats de la quantificació de la geosmina detectada en mostres d'aigua envasada en PET es recullen en la *taula 4.1***.** Les mostres van ser adquirides en mode *full scan* per a la seva identificació i en mode SIR per a la seva quantificació.

	Geosmina ng/L
MFTM 1	nd
MFTM 2	nd
MFTM 3	nd
MFTM 4	nd
MFTM 5	nd
MFTM 6	2
MFTM 7	nd
MFTM 8	nd
MFTM 9	7
MFTM 10	28
MFTM 11	30
MFTM 12	nd

nd: no detectat

Taula 4.1 Quantificació de la geosmina

La concentració de geosmina trobada en les 4 mostres supera en tots els casos (a excepció de la mostra 6) el seu llindar d'olor, que és de a 3,8 ng/L[1] a 40 ºC. El fet de que s'hagi detectat olor a terra mullada tot i estar per sota del seu llindar pot ser explicat perquè es desconeix en quines condicions el consumidor l'ha detectat (elevada temperatura, espai poc ventilat) i de quina manera s'ha manipulat l'ampolla fins fer-la arribar a la casa embotelladora. S'ha d'indicar que la geosmina s'ha arribat a detectar a un llindar d'olor de 1,3 ng/L[1], de manera que la concentració de geosmina podria ser detectada en la mostra 6 per un olfacte especialment sensible a aquesta olor. La seva presència pot ser deguda a diferents orígens: la pròpia font d'aigua, durant el procés d'embotellament, degut a una zona d'emmagatzematge humida o una pobre qualitat d'empaquetament[2].

En la *figura 4.3* es presenten dos fragmentogrames amb les masses característiques de la geosmina, 112 i 126. La *figura 4.4* presenta el seu espectre de masses.

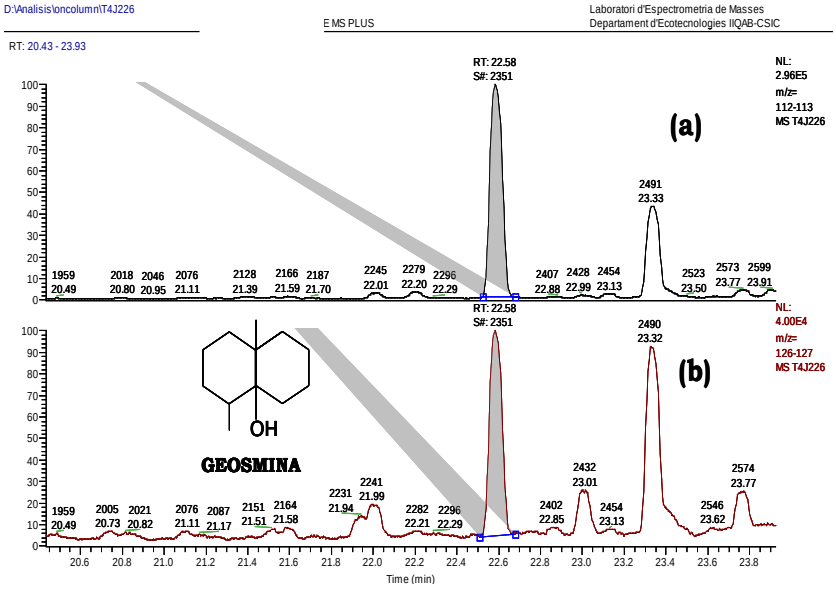


Fig. 4.3 Mostra 9 (a) Fragmentograma m/z 112 (b) Fragmentograma m/z 126 i estructura de la geosmina

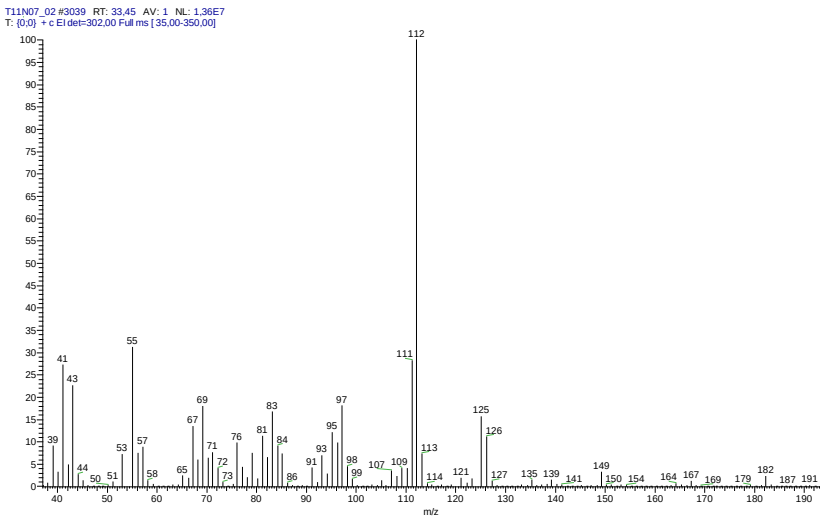


Fig. 4.4. Espectre de masses de la geosmina

b) MIB

De les 12 mostres analitzades amb olor a terra mullada, només es va trobar MIB en una d'elles. La mostra 3 era una mostra d'aigua d'1,5 L envasada en PET. La seva quantificació ha estat realitzada en mode full scan (*taula 4.2*).

	MIB ng/L
MFTM 1	nd
MFTM 2	nd
MFTM 3	17
MFTM 4	nd
MFTM 5	nd
MFTM 6	nd
MFTM 7	nd
MFTM 8	nd
MFTM 9	nd
MFTM 10	nd
MFTM 11	nd
MFTM 12	nd

Taula 4.2 Quantificació del MIB

La concentració del MIB en la única mostra on va ser detectat és de 17 ng/L, valor que segons el seu llindar d'olor (15 ng/L[3]) permetria ser detectat pel nas humà. L'explicació de la seva presència seria la mateixa que la de la geosmina: la pròpia font d'aigua, el procés d'embotellament, zona d'emmagatzematge humida o una pobre qualitat d'empaquetament[2]. En la *figura 4.5* es mostra el fragmentograma m/z 95 de la mostra 3 on s'indica el pic del MIB i l'espectre de masses d'aquest.

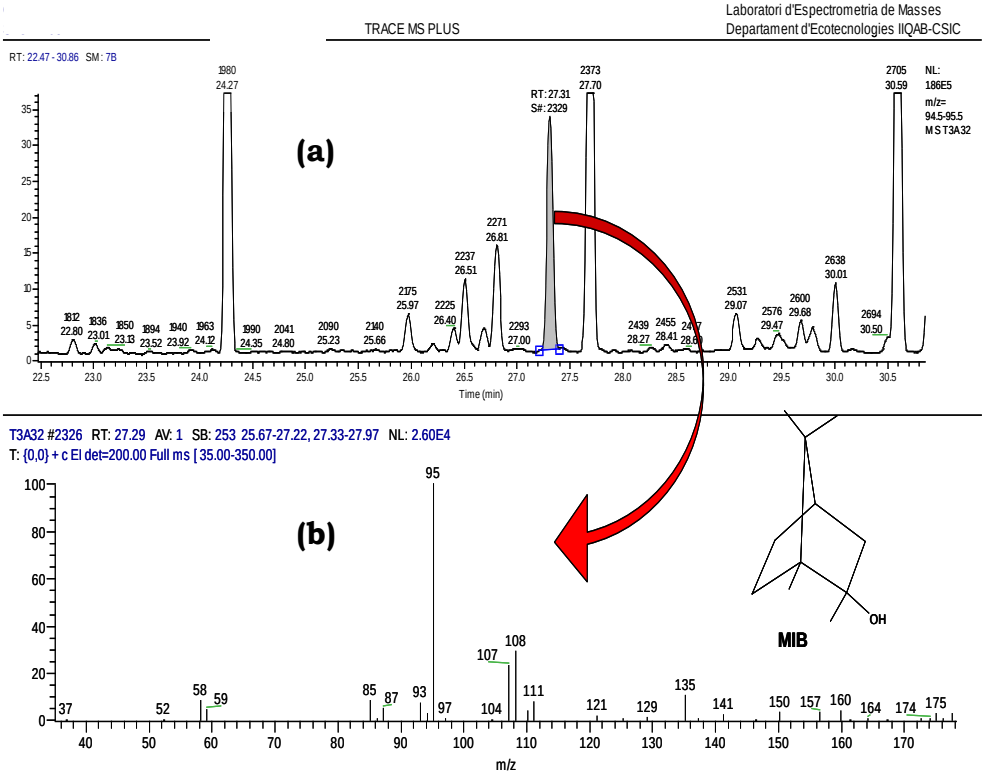


Fig. 4.5. Mostra 3 (a) Fragmentograma m/z 95 (b) Estructura i espectre de masses del MIB

c) Pirazines

El MIB i la geosmina són el compostos que millor defineixen l'olor de terra mullada; tot i així, hi ha algunes pirazines que també poden aportar aquesta olor. La seva detecció és més complicada, ja que no s'està buscant un compost en concret amb unes masses conegudes, sinó que és una família d'analits i per trobar-los s'han d'avaluar tots els pics al llarg de tot el cromatograma. De les 12 mostres, 2 d'elles contenien pirazines, i ambdues pirazines eren diferents. La mostra 5 era una ampolla de PET de 0,5 L i la mostra 12 era de 0,33 L. La *taula 4.3* mostra les concentracions de les pirazines trobades.

	Pirazina ng/L
MFTM 1	nd
MFTM 2	nd
MFTM 3	nd
MFTM 4	nd
MFTM 5	1[(a)]
MFTM 6	nd
MFTM 7	nd
MFTM 8	nd
MFTM 9	nd
MFTM 10	nd
MFTM 11	nd
MFTM 12	9[(b)]

(a): 2-isobutil-3-metoxipirazina
(b):2-metoxi-3-isopropil-(5 o 6)-metilpirazina

Les *figures 4.6* i *4.7* presenten els fragmentogrames de les masses característiques de cada pirazina i els espectres de massa de les 2 pirazines detectades en les mostres amb olor descrit com a "florit/ terra mullada".

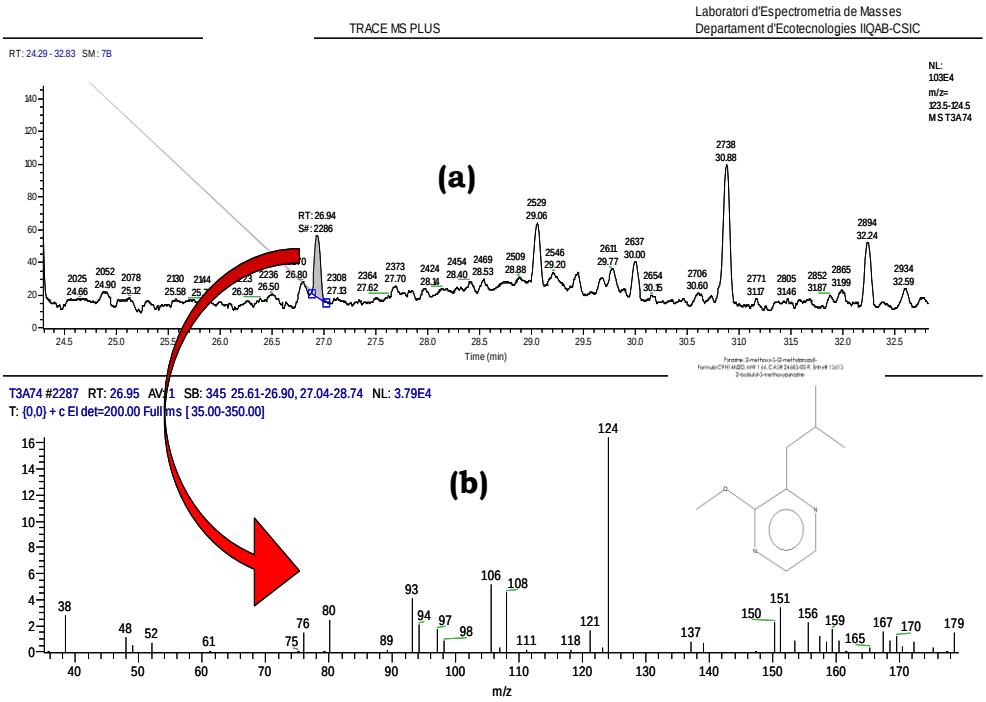


Fig. 4.6 Mostra 5 (a) Fragmentograma m/z 124 (b) Estructura i espectre de masses de la 2-isobutil-3-metoxipirazina

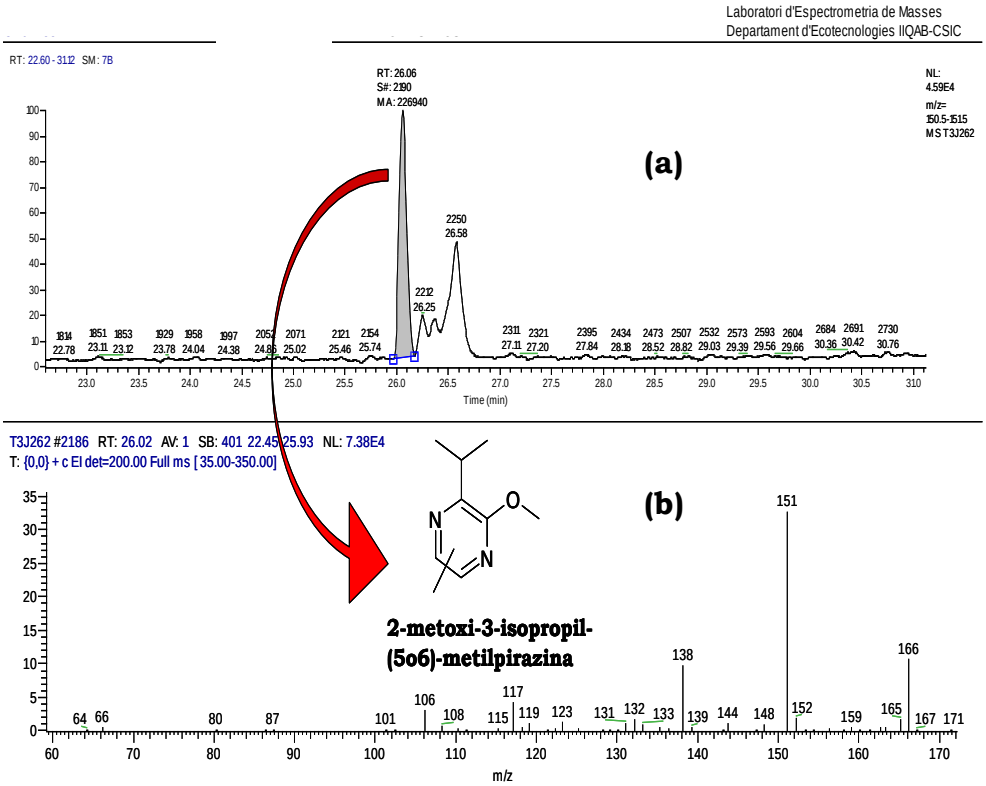


Fig. 4.7. Mostra 12 (a) Fragmentograma m/z 151 (b) Estructura i espectre de masses de la 2-metoxi-3-isopropil(5 o 6) -metilpirazina

4.2.1.2 Olor a "podrit"

Es van analitzar 25 mostres amb olor qualificada com a "podrit". Cadascuna de les 25 mostres venia envasada en PET. Es van identificar compostos derivats de sofre i de seleni, descrits a l'apartat 1.2.1.2 de la introducció.

- *Compostos derivats del sofre*:
  - Disulfur de dimetil: detectat a les mostres 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 i 24.
  - Trisulfur de dimetil: detectat a les mostres 1, 3, 4, 5, 8, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 24 i 25.
  - Tetrasulfur de dimetil: detectat a la mosta 1.

- *Compostos derivats del seleni*:
  - Selenur de dimetil: detectat a la mostra 2 (Mètode d'extracció: P&T).
  - Diselenur de dimetil: detectat a la les mostres 2, 4, 9, 10, 20, 21, 23 i 24.

La *taula 4.4* recull totes les concentracions dels compostos trobats en les 25 mostres, i les *figures* de la *4.8* a la *4.14* mostren els cromatogrames o fragmentogrames més significatius dels compostos, juntament amb la seva estructura i espectre corresponent.

Tal i com es pot veure en la *taula 4.4*, el $CH_3S_2CH_3$ és el compost trobat amb més freqüència i en concentracions més elevades. La freqüència en que s'han trobat els derivats metilats de sofre disminueix a la vegada que augmenta el número de sofres: $CH_3S_2CH_3$ >$CH_3S_3CH_3$ >$CH_3S_4CH_3$.

	Concentració (ng/L)				
	$CH_3S_2CH_3$ 624-92-0	$CH_3S_3CH_3$ 3658-80-8	$CH_3S_4CH_3$ 5756-24-1	CH_3SeCH_3 NA	$CH_3Se_2CH_3$ NA
M1	36	14	8	nd	nd
M2	nd	nd	nd	d/nq	4
M3	63	2	nd	nd	nd
M4	9	1	nd	nd	8
M5	9,6	1,6	nd	nd	nd
M6	42	nd	nd	nd	nd
M7	15	nd	nd	nd	nd
M8	30	1	nd	nd	nd
M9	nd	nd	nd	nd	5,6
M10	nd	nd	nd	nd	6,4
M11	9	nd	nd	nd	nd
M12	39	nd	nd	nd	nd
M13	0,9	nd	nd	nd	nd
M14	21,6	1,6	nd	nd	nd
M15	3,5	0,73	nd	nd	nd
M16	1,2	d/nq	nd	nd	nd
M17	3,42	1,22	nd	nd	nd
M18	1,21	0,9	nd	nd	nd
M19	4,8	0,8	nd	nd	nd
M20	nd	nd	nd	nd	5,2
M21	nd	nd	nd	nd	14
M22	nd	nd	nd	nd	4
M23	nd	nd	nd	nd	20,2
M24	12	7,8	nd	nd	6
M25	nd	1,62	nd	nd	nd

Taula 4.4 Quantificació dels derivats de sofre i seleni

d/nq: detectat/no quantificat

La única mostra on s'han trobat els 3 derivats de sofre és la M1, mentre la presència simultània de $CH_3S_2CH_3$ i $CH_3S_3CH_3$ ha estat en 10 mostres. Només el $CH_3S_2CH_3$ s'ha trobat en solitari, mentre el $CH_3S_3CH_3$ i el $CH_3S_4CH_3$ sempre s'han trobat juntament amb la presència d'altres derivats de sofre (excepte la mostra 25, on s'ha trobat solament el $CH_3S_3CH_3$). En quant als derivats de seleni, el $CH_3Se_2CH_3$ s'ha trobat en 8 mostres, i en la mostra 4 s'ha detectat juntament amb derivats de sofre. El CH_3SeCH_3 només s'ha detectat

en la mostra M2. S'ha de remarcar que només es van realitzar extraccions amb P&T a les mostres 2 i 4.

Algunes de les mostres tenen concentracions per sota del llindar d'olor, i la seva detecció pot ser degut a l'efecte sinèrgic que es crea quan en alguna mostra hi ha més d'un compost derivat de sofre (M1, M3, M8, M14, M15, M16, M17, M18 i M19) o la presència simultània de derivats de sofre i seleni (M4), fent l'efecte d'una disminució del llindar d'olor. Un altre motiu pot ser, a l'igual que en el cas de la geosmina, que es desconeixen les condicions en que el consumidor ha obert l'ampolla i com s'han conservat fins que l'empresa d'aigües ha rebut la reclamació. Un estudi va apreciar que durant l'emmagatzematge de mostres d'aigua a 4 ºC amb derivats de sofre, l'olor variava tot i que no aprofundeix en quina mena de canvi[4].

En tots els casos s'ha fet servir el mètode d'extracció CLSA, i en les mostres 2 i 4 també el mètode de P&T. El CH_3SeCH_3 només s'ha pogut detectar mitjançant la tècnica d'extracció P&T, doncs és massa volàtil per ser detectat amb CLSA. En canvi, amb el $CH_3Se_2CH_3$, passa el contrari, només va ser detectat amb CLSA.

a) Derivats de sofre

Les *figures 4.8* i *4.9* i *4.10* presenten els cromatogrames, fragmentogrames de les masses característiques, els espectres de masses i les estructures químiques del disulfur de dimetil, trisulfur de dimetil i tetrasulfur de dimetil trobats en mostres reals.

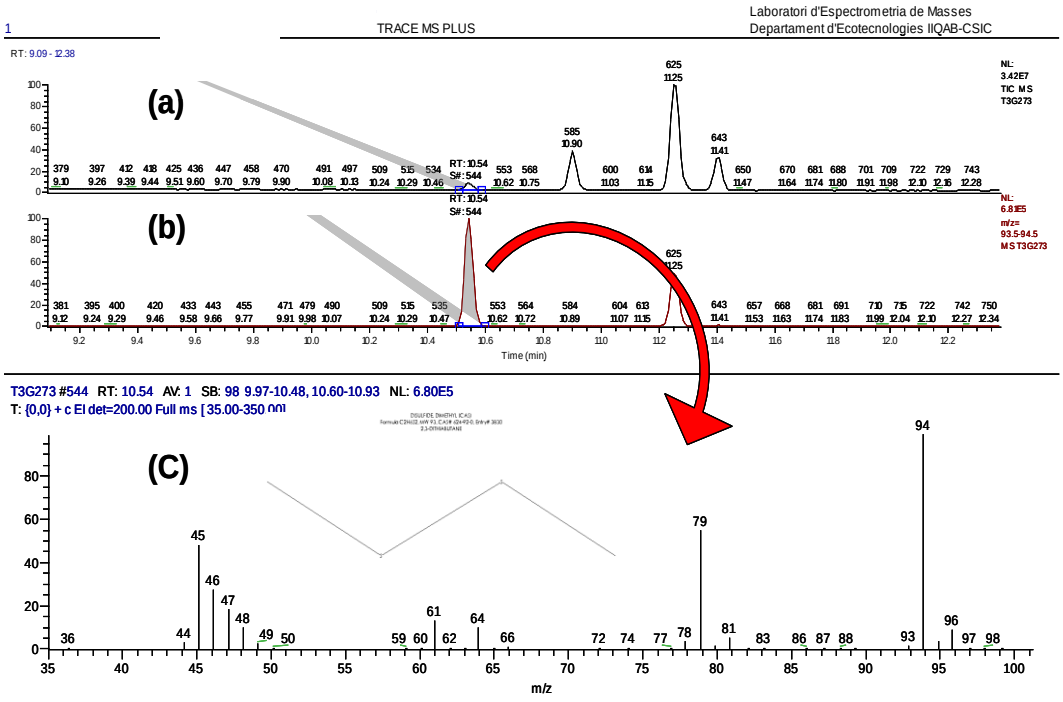


Fig. 4.8 Mostra 2 (a) Cromatograma GC-MS (b) Fragmentograma m/z 94
(c) Estructura i espectre de masses del disulfur de dimetil

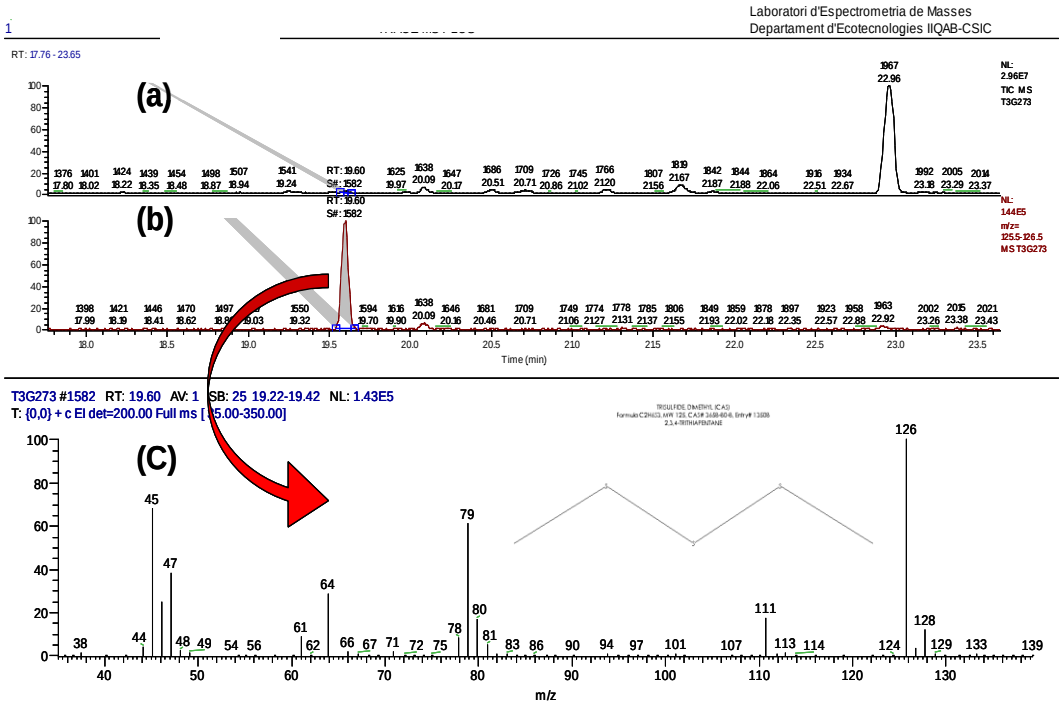


Fig. 4.9 Mostra 2 (a) Cromatograma GC-MS (b) Fragmentograma m/z 126 (c) Estructura i espectre de masses del trisulfur de dimetil

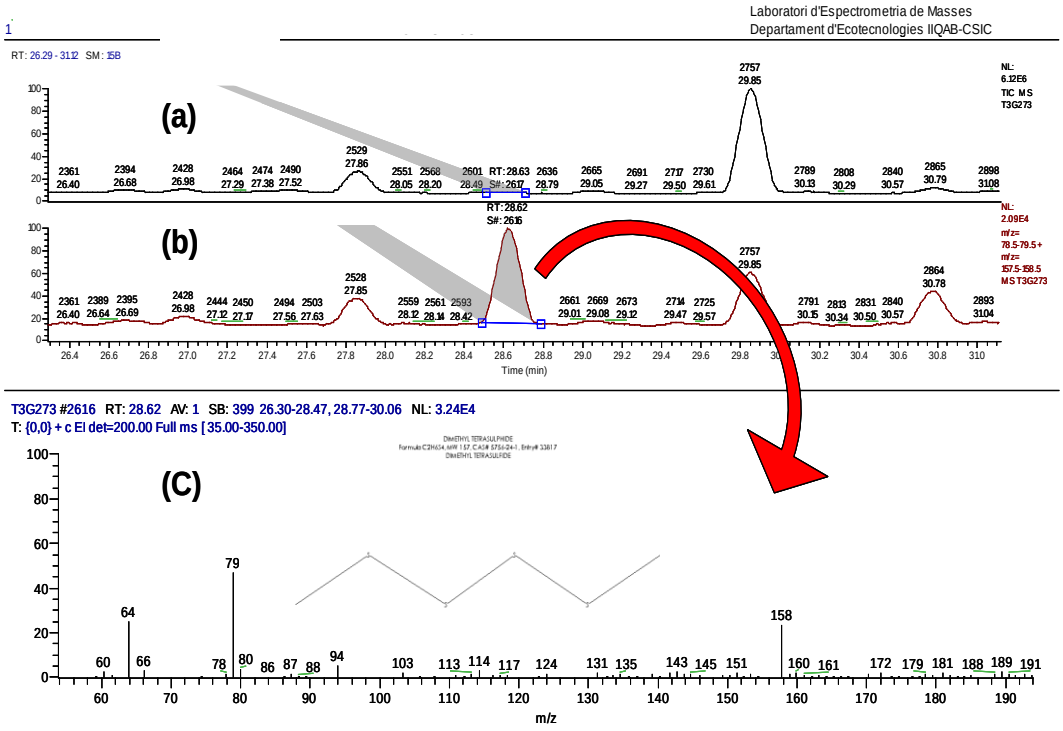


Fig. 4.10 Mostra 2 (a) Cromatograma GC-MS (b) Fragmentograma m/z 79 (c) Estructura i espectre de masses del tetrasulfur de dimetil

b) Derivats de seleni

Donada l'absència de dades d'aquests compostos en el banc d'espectres que es disposava, i la manca de patrons al inici de l'estudi, la identificació compostos es va abordar procedint a una simulació isotòpica, realitzada amb el programa de simulació Excalibur de la distribució isotòpica de la seva regió molecular (*figures 4.11 i 4.12*). Posteriorment es va aconseguir el patró de diselenur de dimetil que va permetre la seva identificació per comparació amb l'espectre de masses i amb el temps de retenció.

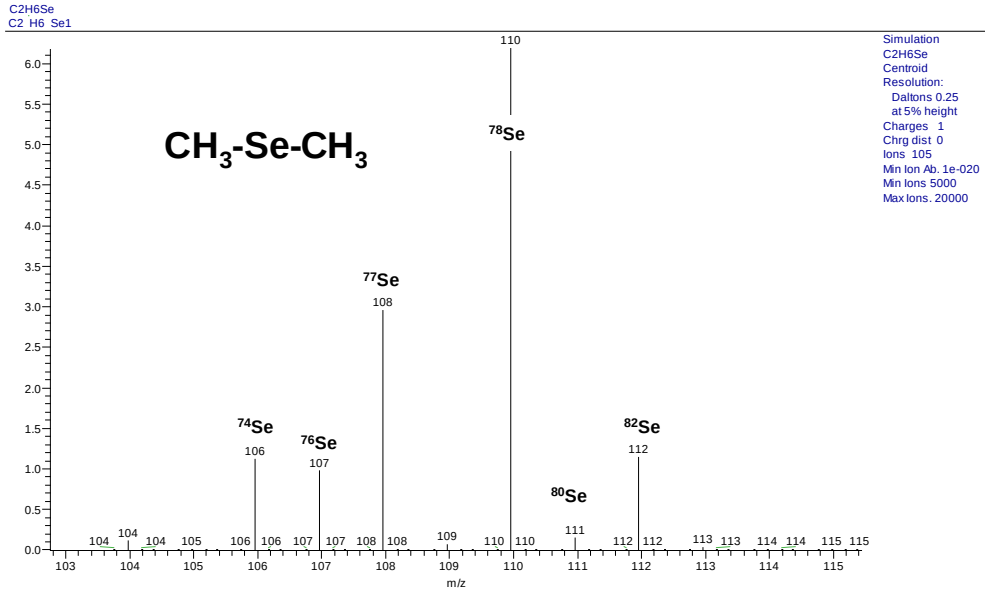


Fig. 4.11 Simulació de la distribució isotòpica del selenur de dimetil

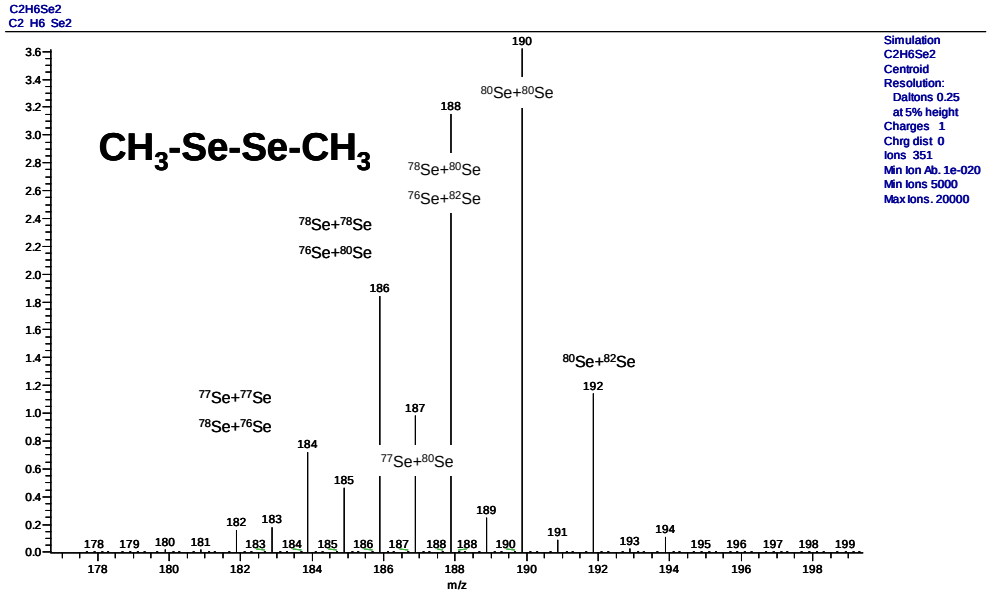


Fig. 4.12 Simulació de la distribució isotòpica del diselenur de dimetil

CH_3-Se-CH_3

Tal i com s'ha indicat abans, aquest compost, degut a la seva volatilitat, només es va poder detectar mitjançant P&T. En les mostres 2 i 4 es va detectar el diselenur de dimetil. Davant d'aquest fet es van enviar les mostres a un laboratori extern (Laboratoris Cromlab, S.L.) per realitzar una anàlisi de P&T i intentar detectar el seu anàleg de només un sofre. El resultat va ser positiu en la mostra 2 (*Figura 4.13*).

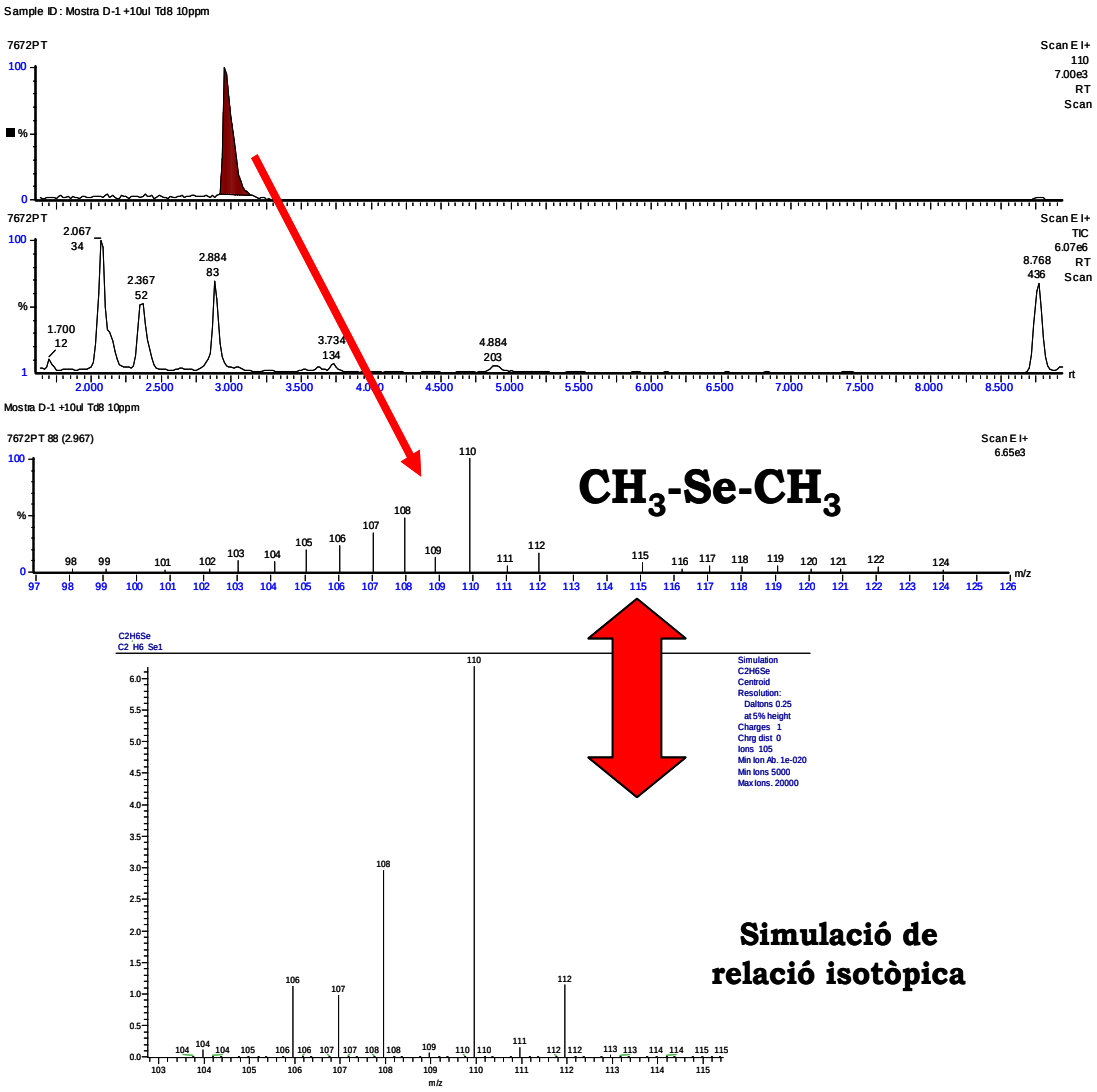


Fig. 4.13 Mostra 2 (a) Fragmentograma m/z 110 (b) Cromatograma GC-MS (c) Ampliació de la distribució isotòpica del pic molecular de la mostra real i fórmula del selenur de dimetil (d) Relació isotòpica simulada

CH_3-Se_2-CH_3

La *figura 4.14* mostra el cromatograma més representatiu de la detecció del diselenur de dimetil, amb el seu espectre, l'ampliació de la zona molecular isotòpica real ampliada i la comparació amb la simulació.

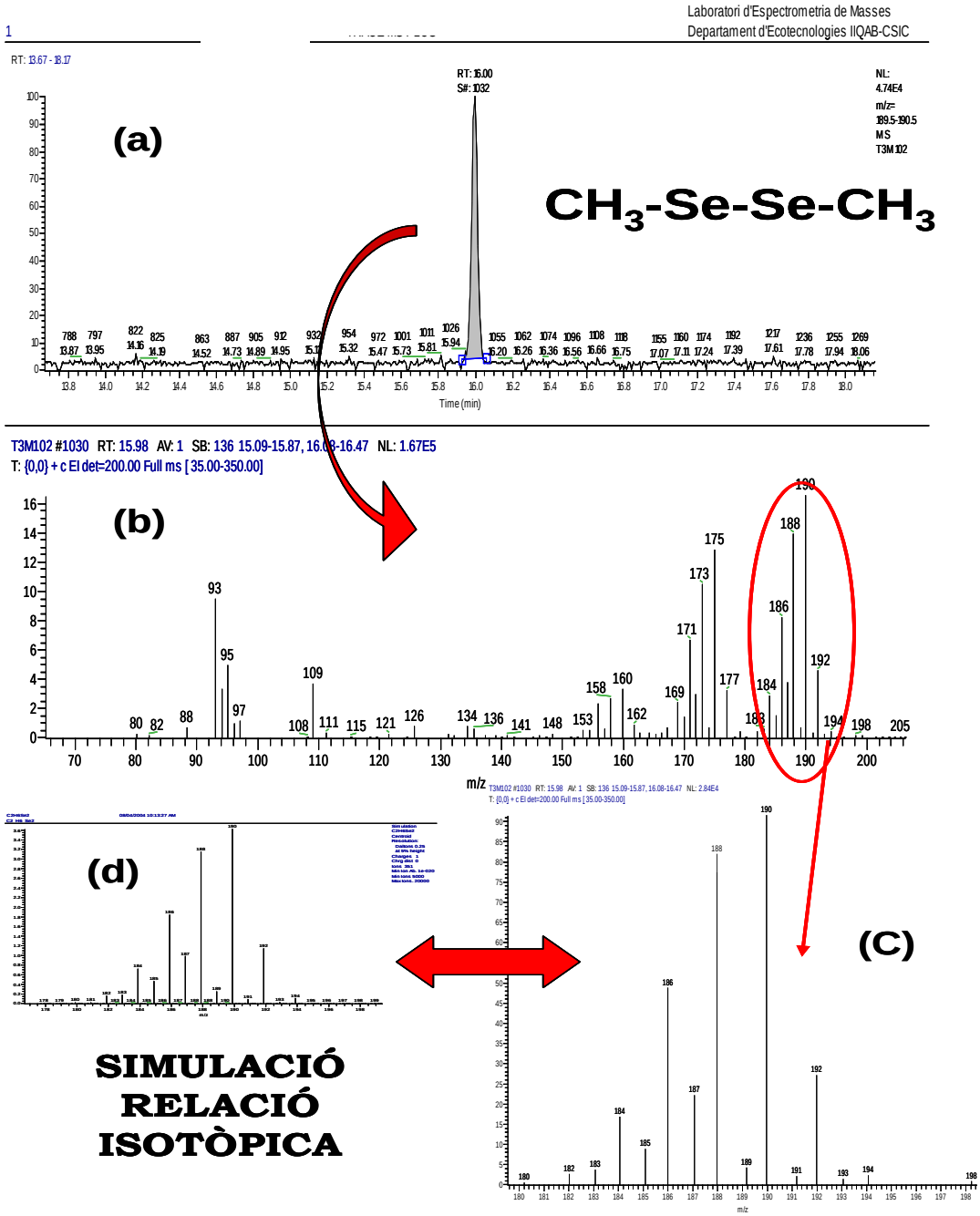


Fig. 4.14 Mostra 4 (a) Fragmentograma m/z 190 i fórmula del diselenur de dimetil (b) Espectre de masses complet del diselenur de dimetil (c) Ampliació de la distribució isotòpica del pic molecular de la mostra 4 (d) Relació isotòpica simulada

4.2.2 Materials dels envasos

Molts dels compostos que es troben en envasos de vidre i bidons de PC no provenen directament de l'envàs sinó del procés de neteja d'ampolles o bé de la neteja de les

canonades que omplen les ampolles. En canvi, els compostos trobats en ampolles de PET o els taps de PE majoritàriament provenen directament de l'envàs. Tot i les diferències d'origen de la font de contaminació, s'ha optat per incloure tots els resultats en aquest apartat i eliminar els derivats de productes de desinfecció per facilitar la seva organització.

4.2.2.1 Envàs de vidre

Es van analitzar 17 ampolles de vidre de diferents volums. Com es pot apreciar en el resum de la *taula 4.5*, la majoria del compostos detectats són trihalometans, probablement degut a un mal esbandit de les ampolles. A continuació de la *taula 4.5* es mostren els resultats ampliats de les mostres una per una, on s'especifica més concretament d'on prové la mostra i el procediment emprat per a la seva analítica. A banda dels compostos més significatius detectats i recollits a la taula indicada, s'han analitzat i quantificat d'altres, que són els que es presenten en les taules on s'estudia la mostra individual. També s'han afegit aquells cromatogrames i espectres de masses que s'han considerat més significatius.

El vidre és el material més inert de tots, i per realitzar els blancs per controlar l'aigua eliminant qualsevol possible efecte provinent de l'envàs, s'empra l'aigua envasada en vidre, tot i que de vegades es troben subproductes de desinfecció a elevades concentracions. Les mostres presentades a continuació són mostres anòmales detectades per consumidors o bé ampolles que no havien superat el test organolèptic que realitza la mateixa casa embotelladora, a excepció de la mostra VD4 que va ser rebuda com a mostra considerada de "control".

	RECLAMACIÓ	**Volum (L)**	**QUANTIFICACIÓ DELS COMPOSTOS MAJOTIATRIS DETECTATS (ng/L)**
VD1	Gust anòmal	0,25	Σ Isòmers del 4-tert-butil-ciclohexanol= 2000 4-tert-butil-ciclohexanona= 2500
VD2	Blanc	0,5	Σ Isòmers del 4-tert-butil-ciclohexanol= 1400 4-tert-butil-ciclohexanona= 775
VD3	Olor anòmala	0,33	2-etil-1-hexanol= 125000 2-etil-1-hexanal= 980 Dibromoclorometà= 13 Hexanal= 146 Bromoform= 240 1,4-dicloro-1-butè= 100
VD4	Blanc	0,33	2-etil-1-hexanol= 675 2-etil-1-hexanal= 50 Dibromoclorometà= 35 Hexanal= 320 Bromoform= 230 1,4-dicloro-1-butè= 30
VD5	Olor anòmala	1	Bromoform= 243 Dibromoclorometà= 170

			Bromodiclormetà= 49 **∑Triahalometans= 462**
VD6	Olor anòmala	1	Bromoform= 677 Dibromoclorometà= 414 Bromodiclormetà= 387 Dicloroiodometà= 18 Dibromoiodometà= 53 Bromoiodometà= 35 **∑Trihalometans= 1584**
VD7	Olor anòmala	0,25	Bromoform= 53 Dibromoiodometà= 37 Bromodiclorometà=76 Clorodiiodometà=14 **∑Trihalometans= 180**
VD8	Olor anòmala	0,25	Bromoform= 48 Dibromoiodometà= 12 Bromodiiodometà= 20 Dibromoclorometà= 29 Bromodiclorometà= 43 Clorodiiodometà= 8 **∑Trihalometans= 160**
VD9	Olor anòmala	0,25	Bromoform= 35 Dibromoclorometà= 7 Bromodiclormetà= 8 **∑Trihalometans= 50**
VD10	Olor anòmala	1	Bromoform= 150 Dibromoclorometà= 71 Bromodiclorometà= 29 **∑Trihalometans= 250**
VD11	Olor anòmala	1	Bromoform= 459 Dibromoclorometà= 599 Bromodiclorometà= 694 **∑Trihalometans= 1752**
VD12	Olor anòmala	0,5	Bromoform= 76 Dibromoclorometà= 76 Bromodiclorometà= 80 **∑Trihalometans= 232** Es detecta: bromocloroiodometà, dibromoiodometà, bromoiodometà i cloroiodometà.
VD13	Olor anòmala	1	Bromoform= 62 Dibromoclorometà= 53 Bromodiclorometà= 57 **∑Trihalometans= 172**

			Es detecta: bromocloroiodometà, dibromoiodometà i cloroiodometà
VD14	Olor anòmala	1	Bromoform= 113 Dibromoclorometà= 38 Bromodiclorometà= 60 Dibromoiodometà= 10 **∑Trihalometans= 221** Es detecta: bromocloroiodometà, bromoiodometài cloroiodometà
VD15	Olor anòmala	1	Bromoform= 372 Dibromoclorometà= 543 Bromodiclorometà= 607 **∑Trihalometans= 1522** Es detecta: bromocloroiodometà, dibromoiodometà i cloroiodometà
VD16	Olor anòmala	1	Es detecta bromorfom
VD17	Olor anòmala	1	Es detecta bromorfom

Taula 4.5 Resum de les mostres anòmales d'ampolles de vidre

Els compostos detectats en les mostres de vidre són majoritàriament trihalometans, indicatiu de subproductes de neteja, ja sigui de les ampolles reciclades o bé del procés d'embotellament. Les concentracions són de l'ordre de ng/L, i en cap cas la suma del cloroform, bromodiclorometà, dibromoclorometà i bromoform és superior als 100 µg/L que imposa com a màxim el Reial Decret 140/2003[5]. En quan als isòmers del 4-tert-butil-ciclohexanol i de la 4-tert-butil-ciclohexanona trobats en les mostres VD1 i VD2 sembla que poden tenir l'origen en el tap de l'envàs, ja que són compostos que s'empren en la síntesi de resines i additius de polimerització[6,7].

VD1/VD2

Les mostres VD1 i VD2 presentaven mal gust; després de beure l'aigua es tenia una sensació de notar la llengua com "aspra i rugosa". En aquest cas les ampolles eren de 0,25 L i per poder arribar a 0,95 L d'aigua necessària per fer l'extracció amb CLSA, es van sumar els volums de diferents ampolles. Es va procedir a realitzar un CLSA de cada mostra.

Les concentracions dels compostos detectats es recullen en la *taula 4.6* i les *figures 4.15* i *4.16* mostren els cromatogrames corresponents.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**	
		VD1	**VD2**
Σlsòmer del 4-tert-butil-ciclohexanol	98-52-2	2000	1400
4-tert-butil-ciclohexanona	98-53-3	2500	775

Taula 4.6 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres VD1 i VD2

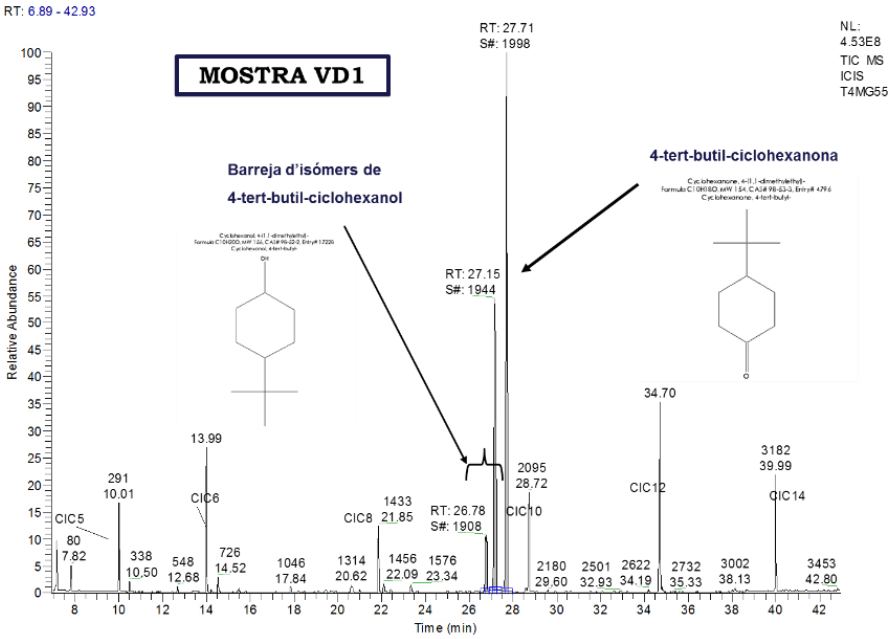


Fig. 4.15 Cromatograma TIC GC-MS de la mostraVD1

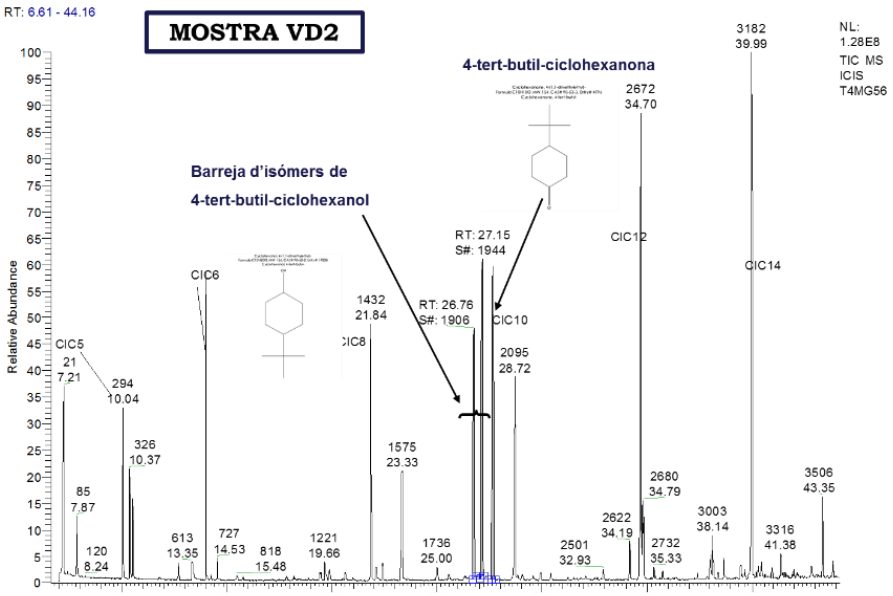


Fig. 4.16. Cromatograma TIC GC-MS de la mostraVD2.

VD3/VD4

La mostra VD3 era una aigua envasada en una ampolla de vidre de 0,33 L i presentava mal gust. Per comparar-la, també es va analitzar una ampolla sense obrir de les mateixes característiques (VD4), que fou considerada com a "blanc". En aquest cas, per poder arribar a 0,95 L d'aigua necessària per realitzar el CLSA es van afegir els volums de diferents ampolles. Es va procedir a realitzar un CLSA de cada mostra. Els resultats es recullen en la *taula 4.7***.**

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)	
		VD4	VD3
2-etil-1-hexanol	104-76-7	675	12500
2-etil-1-hexanal	23-05-7	50	980
Dibromoclorometà	124-48-1	35	13
Hexanal	66-25-1	320	146
Bromoform	75-25-2	230	240
1,4-dicloro-1-butè	13676-58-9	30	100

Taula 4.7 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres VD3 i VD4

VD5/VD6

Les mostres VD5 i VD6 eren dues mostres d'aigua amb gas en una ampolla d'1L de vidre i ambdues presentaven mala olor. Abans de l'analítica en van deixar durant 15 minuts en un bany d'ultrasons per eliminar tot el gas i no fer espuma durant l'extracció amb CLSA. Es va procedir a realitzar un CLSA de cada mostra. Els resultats es mostren a la *figura 4.8*.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)	
		VD5	VD6
Halometans			
Bromoform	75-25-2	243	677
Iodoform	74-47-8	nd	nd
Dicloroiodometà		nd	18
Bromocloroiodometà		nd	nd
Dibromoiodometà	NA	nd	53
Bromoiodometà	557-95-9	nd	35
Dibromoclorometà	124-48-1	170	414
Bromodiclormetà	75-27-4	49	387
Cloroiodometà	638-73-3	nd	nd
∑Trihalometans		462	1544
Plastificants			
Dietil ftalat	84-66-2	nd	13
Isopropil laurat	10233-13-3	44	33
Diisobutil ftalat	84-69-5	222	62
Dibutil ftalat	84-74-2	53	12
Bis(2-etilhexil)ftalat	117-81-7	14	6
Altres			
Toluè	108-88-3	196	130

∑Xilens		253	162
Nonanal	124-19-6	75	173
Decanal	121-31-2	29	93
2,6-di(t-butyl)-4-hidroxi-4-meti-2,5-ciclohexadiè-1-one	NA	31	37
BHT quinona metide	2607-52-5	nd	nd
BHT	128-37-0	nd	nd
Tributil fosfat	126-73-8	43	nd

Taula 4.8 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres VD5 i VD6

VD7/VD8/VD9/VD10

Les mostres VD7, VD8, VD9 i VD10 eren quatre mostres d'aigua amb gas en ampolles de vidre de 0,25 L les tres primeres mostres, i d'1L la VD10. Totes elles eren reclamacions per presentar una mala olor. Abans de l'analítica en van deixar durant 15 minuts en un bany d'ultrasons per eliminar tot el gas i no fer espuma durant l'extracció amb CLSA. Es va procedir a realitzar un CLSA de cada mostra. La *taula 4.9* mostra el resultats.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**			
		VD7	**VD8**	**VD9**	**VD10**
Trihalometans					
Bromoform	75-25-2	53	48	35	150
Iodoform	74-47-8	nd	nd	nd	nd
Dicloroiodometà	NA	nd	nd	nd	nd
Bromocloroiodometà	NA	nd	nd	nd	nd
Dibromoiodometà	NA	nd	12	nd	nd
Bromodiiodometà	557-95-9	nd	20	nd	nd
Bromoiodometà	NA	nd	nd	nd	nd
Dibromoclorometà	124-48-1	37	29	7	71
Bromodiclormetà	75-27-4	76	43	8	29
Clorodiodometà	638-73-3	14	8	nd	nd
Cloroiodometà	NA	nd	nd	nd	nd
∑Trihalometans		180	128	50	250
Plastificants					
Dietil ftalat	84-66-2	nd	nd	nd	9
Isopropil laurat	10233-13-3	27	15	nd	40
Diisobutil ftalat	84-69-5	239	10	31	124

Dibutil ftalat	84-74-2	7	10	8	24
Bis(2-etilhexil)ftalat	117-81-7	69	nd	93	70

Taula 4.9 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres VD7, VD8, VD9 i VD10

VD11/VD12/VD13/VD14/VD15/VD16/VD17

Les mostres de la VD11 a VD17 són mostres on es va detectar olor anòmala després del rentat de la màquina envasadora. Les mostres VD11 i VD15 serien les que van presentar mala olor al principi de l'embotellament, la VD12, VD13 i VD14 són del final de l'embotellament. Per eliminar la mala olor es van fer un seguit d'esbandits i les mostres VD16 i VD17 es correspondrien amb mostres d'ampolles agafades un cop esbaldit el sistema de neteja. Els resultats dels trihalometans, antioxidants i aromàtics es mostren en la *taula 4.10*.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**						
		VD11	**VD12**	**VD13**	**VD14**	**VD15**	**VD16**	**VD17**
Trihalometans								
Bromoform	75-25-2	459	76	62	113	372	d/nq	d/nq
Iodoform	74-47-8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dicloroiodometà	NA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Bromocloroiodometà	NA	nd	d/nq	d/nq	d/nq	d/nq	nd	nd
Dibromoiodometà	NA	nd	d/nq	d/nq	10	d/nq	nd	nd
Bromoiodometà	557-95-9	nd	d/nq	nd	d/nq	nd	nd	nd
Dibromoclorometà	124-48-1	599	76	53	38	543	nd	nd
Bromodiclorometà	75-27-4	694	80	57	60	607	nd	nd
Cloroiodometà	638-73-3	nd	d/nq	d/nq	d/nq	d/nq	nd	nd
Antioxidants								
2,6-di(t-butyl)-4-hidroxi-4-meti-2,5-cyclohexadiè-1-ona	NA	d/nq	d/nq	64	26	d/nq	d/nq	276
2,6-di-tert-butilquinona	719-22-2	d/nq	d/nq	13	10	14	17	20
BHT quinona metide	2607-52-5	43	d/nq	d/nq	nd	d/nq	nd	d/nq
BHT	128-37-0	d/nq	nd	d/nq	nd	nd	nd	d/nq
dm-BHT	96-76-4	d/nq	17	d/nq	324	d/nq	nd	nd
Aromàtics								
∑xilens		275	20	42	20	44	20	d/nq
Estirè	100-42-5	d/nq	d/nq	d/nq	d/nq	d/nq	nd	nd
Difenil propà	1081-75-0	d/nq	25	d/nq	d/nq	d/nq	nd	nd

Taula 4.10 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres de la VD11 a la VD17

4.2.2.2 Materials polimèrics

Dintre dels envasos de material polimèric es troben el PET, el PE i el PC. Els dos primers són clars exemples de com poden migrar els compostos de l'envàs a l'aigua, i l'últim, com el vidre, és un exemple de contaminació per neteja durant el procés d'embotellament. Moltes de les mostres analitzades són envasos PET que encara no han sortit al mercat i que les cases d'aigua volen assegurar que compleixen els requisits de qualitat realitzant assajos incubant les mostres.

a) Ampolles polietilentereftalat (PET)

La *taula 4.11* resumeix els compostos més significatius detectats en les 25 mostres de PET, i tot seguit s'estudien àmpliament i individual les mostres rebudes.

	RECLAMACIÓ	**Volum(L)**	**QUANTIFICACIÓ DELS COMPOSTOS MAJORITARIS DETECTATS (ng/L)**
PET1	Olor anòmal	0,33	Estirè= 140 1-octanol=54 1-decanol=89 2,6-dimetil-4-heptanona= 42 Benzaldehid= 11
PET2	Olor/Gust anòmal	2	A: Heptanal: 310 B: Heptanal: 120
PET3	Validació	1,5	Toluè=269 Octil èter=219 Ftalat de dibutil=213 DEHP=211
PET4	Validació	1,5	Toluè= 173 Octil èter= 447 ∑Ftalats= 598
PET5	Validació	1,5	Toluè= 262 ∑Ftalats= 2573 TXIB= 95 Traces de fosfats
PET6	Validació	1,5	Toluè=173 ∑Ftalats= 636 TXIB= 17
PET7	Validació	0,5	Toluè= 410 Hexanal= 18 1-decanol= 27
PET8	Validació	5	RES
PET9	Validació	1,5	RES
PET10	Dolç	1,5	Acetaldehid= 1800

PET11	Dolç	1,5	Acetaldehid= 36600
PET12	Validació	1,5	RES
PET13	Validació	0,33	Toluè= 214 2-etil-1-hexanol=895 ∑dimetilbenzens= 276
PET14	Validació	1,5	Control
PET15	Validació	2	RES
PET16	Validació	2	RES
PET17	Validació	2	RES
PET18	Validació	0,5	RES
PET19	Validació	0,5	RES
PET20	Validació	0,5	RES
PET21	Mal gust	1,5	Tetraclorur de carboni= 85 Clorobenzè= 265 Bromoform= 55
PET22	Mal gust	1,5	Tetraclorur de carboni= 330 Clorobenzè= 360 Bromoform= 20
PET23	Mal gust	1,5	Tetraclorur de carboni= 360 Clorobenzè= ND Bromoform= 30
PET24	Mal gust	2	∑THM= 612
PET25	Mal gust	2	∑THM= 839 ∑ Anisols halogenats= 4,9

Taula 4.11 Resum de les mostres anòmales d'ampolles de PET

Els compostos trobats en les mostres de PET tenen orígens diversos: neteja del procés d'embotellament i de l'envàs. Els subproductes de neteja en el cas d'envasos PET només poden provenir dels emprats durant el procés d'embotellament i no de la neteja d'ampolles, ja que les ampolles PET no es reutilitzen com les de vidre. La suma dels THM trobats tampoc superen els 100 µg/L especificats en el Real Decret 140/2003[5]. A diferència de les ampolles de vidre, s'ha trobat clorobenzè en 2 mostres (PET 21 i 22) i la presència d'anisols halogenats (PET25), ambdós també subproductes de desinfecció.

Per altra banda també s'han detectat compostos provinents de l'envàs com ho són el toluè, els ftalats i el TXIB. Els valors obtinguts dels plastificants regulats, com per exemple el TXIB, en aquest cas no són comparables ja que els valors presents en la regulació de la comissió europea nº 10/2011[8], ja que aquesta fa referència a mg/kg, i el que s'ha determinat en aquestes analítiques és la quantitat de compost en aigua. La mostra PET2 presenta elevades concentracions d'heptanal, un compost capaç de generar olors anòmales i segurament generat per una degradació o una mala fabricació del PET.

Finalment es troben les mostres PET10 i PET11 amb una elevada concentració d'acetaldehid. Trobar aquest compost en una mostra a la venda és un fet extraordinari ja que la concentració d'aquest compost és un des paràmetres que controlen les cases embotelladores, atès que es genera durant la fusió del PET, i al tenir el llindar d'olor tan baix[9] (34 ng/L) és molt fàcilment detectable.

PET1

La mostra PET1 va ser una reclamació d'una ampolla d'aigua mineral de 0,33 L que presentaven mala olor. Per estudiar la resina es van sotmetre a 40 ºC durant 10 dies segons l'RD 118/2003[10] i posteriorment es va analitzar l'aigua amb CLSA. Els resultats es mostren a la *taula 4.12*.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**
		PET1
Estirè	100-42-5	140
1-octanol	111-87-5	54
1-decanol	112-30-1	89
2,6-dimetil-4-heptanona	108-83-8	42
Benzaldehid	100-52-7	11

Taula 4.12 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET1

PET2

La mostra PET2 era una reclamació d'ampolles de 2 L que presentaven molta mala olor. Es va realitzar un CLSA de dues de les ampolles amb els següents resultats (*taula 4.13*):

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**	
		PET2-A	**PET2-B**
Heptanal	111-71-7	310	120

Taula 4.13 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET2

L'heptanal és un aldehid que desprèn una olor descrita coma greixosa, a nou, afruitada[11] amb un llindar d'olor de 3 ng/L[9]. Així doncs la seva presència a les concentracions determinades justificaria la mala olor que desprenia.

PET3

Per homologar una resina de PET 100% reciclat es van incubar les ampolles d'1,5 L durant 10 dies a 40 ºC segons RD 118/2003[10]. En aquest cas, amb l'objectiu d'obtenir tenir un ampli espectre dels plastificants, a més de fer un CLSA (*taula 4.14*) es va fer una extracció líquid-líquid (LLE) on els resultats es troben a la *taula 4.15* (mètode USEPA 1625[12]).

Extracció CLSA:

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)
		PET 3
Aromàtics		
Toluè	108-88-3	269
∑Xilens		37
Estirè	100-45-5	44
Plastificants		
2-etil-1-hexanol	104-76-7	75
dm-BHT+ metabòlit		Nd
2,6-di-tert-butil-p-benzoquinona	719-22-2	Nd
Octil èter	629-82-3	219

Taula 4.14 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET3

Extracció L-L:

COMPOST		Concentració (ng/L)
	Nombre CAS	PET 3
Plastificants		
Ftalat de dimetil		nd
Ftalat de dietil	84-66-2	nd
Ftalat de 2-metilpropil		174
Ftalat de dibutil	84-74-2	213
Ftalat de bis(2-etilhexil) (DEHP)	117-81-7	211

Taula 4.15 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET3

PET4

De la mateixa manera que a l'apartat anterior, la mostra PET4 és una validació d'una resina de PET 100% reciclat en ampolles de 1,5 L. Per això les ampolles es van incubar durant 10 dies a 40 ºC, segons RD 118/2003[10]. De nou es van fer dos tipus d'extraccions: CLSA i LLE (mètode USEPA 1625[12]).

Extracció CLSA:

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)
		PET 4
Aromàtics		
Toluè	108-88-3	173
∑ Xilens		68
∑ Trimetilbenzens		268
Plastificants		
Octilèter	629-82-3	447

Taula 4.16 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET4

Extracció L-L:

COMPOST		Concentració (ng/L)
	Nombre CAS	PET 4
Plastificants		
Ftalat de dimetil		nd
Ftalat de dietilo	84-66-2	nd
Ftalat de 2-metilpropil		174
Ftalat de dibutil	84-74-2	213
Ftalat de bis(2-etilhexil) (DEHP)	117-81-7	211

Taula 4.17 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET4

PET5/PET6

Les mostres PET5 i PET6 formen part d'una validació de resines PET reciclades però en aquest cas només al 50%. És a dir, un 50% són resines noves i l'altre 50% són resines reciclades. En ambdós casos es va fer una incubació de 10 dies a 40 ºC, tal com indica l'RD 118/2003[10]. Tots els compostos, inclosos els plastificants, van ser extrets amb CLSA. La *taula 4.18* recull els resultats.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)	
		PET 5	PET 6
Aromàtics			
Toluè	108-88-3	262	191
∑ Xilens		36	37
Estirè	100-45-5	nd	8
Fosfats			
Fosfat 1		11	nd
Fosfat 2		5	nd
Tributilfosfat	126-73-8	5	nd
Antioxidants			
2,6-di(t-butil)-4-hidroxi-4-metil-2,5-ciclohexadiè-1-ona	NA	52	nd
2,6-di-tert-butilquinona	719-22-2	nd	nd
BHT	2607-52-5	nd	nd
BHT-quinona metide	128-37-0	nd	nd
dm-BHT	96-76-4	nd	nd
Plastificants			

Dietil ftalat	84-66-2	121	17
Isopropil laurat	10233-13-3	306	35
Diisobutil ftalat	84-69-5	2001	432
Dibutil ftalat	84-74-2	354	73
Bis(2-etilhexil)ftalato	117-81-7	97	114
1-(2-hidroxi-1-metiletil)-2,2-dimetilpropil 2-metilpropanoat	74367-33-2	25	5
3-Hidroxi-2,4,4-trimetilpentil 2-metilpropanoat	74367-34-3	33	8
TXIB	6846-50-0	95	17

Taula 4.18 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres PET5 i PET6

PET7

La mostra PET7 es tracta de la validació d'una resina d'una ampolla de 0,5 L. Per a la seva analítica s'ha incubat durant 10 dies a 40 ºC, tal i com indica l'RD 118/2003[10] i posteriorment s'ha realitzat una extracció amb CLSA.. En la *taula 4.19* també s'inclou el control, que consisteix en la mateixa aigua incubada en un ampolla de vidre.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**	
		PET 7	**CONTROL**
Toluè	95-47-6	410	58
Etilbenzè	100-41-4	10	nd
m+p benzè	108-38-3 106-42-3	30	6
o-benzè	95-47-6	22	nd
Estirè	100-42-5	10	nd
2-etil-1-hexanol	104-76-7	106	9
Hexanal	66-25-1	18	n.d
1-decanol	120-30-1	26	nd
Nonanal	124-19-6	62	44
Decanal	112-31-2	58	35
dm-BHT(2,4-di-tert-butil-fenol)	96-76-4	nd	nd
Diisobutil ftalat	84-69-5	60	34
Tetracloroetilè	127-18-4	34	nd
α-pinè	80-56-8	nd	nd

Taula 4.19 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET7

PET8/PET9

Les mostres PET8 i PET9 són d'un mateix lot per validar, però es diferencien en el volum: en el cas de PET8 són ampolles de 0,5 L i en el cas de PET9 són ampolles d'1,5 L. Les aigües en les ampolles s'ha incubat durant 10 dies a 40 ºC, tal i com indica l'RD 118/2003[10].

El resultats de les mostres extretes mitjançant CLSA, a l'igual que la mateixa aigua incubada en vidre (mostra control) es troben en la *taula 4.20*.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)		
		PET8	PET9	CONTROL
Toluè	95-47-6	201	336	71
Etilbenzè	100-41-4	9	10	nd
m+p benzè	108-38-3 106-42-3	28	13	10
o-benzè	95-47-6	5	12	2
Estirè	100-42-5	7	9	ND
2-etil-1-hexanol	104-76-7	13	5	49
Nonanal	124-19-6	46	88	58
Decanal	112-31-2	30	55	31
dm-BHT (2,4-di-tert-butil-fenol)	96-76-4	nd	nd	nd
Diisobutil ftalat	84-69-5	36,6	22	17
Tributil fosfat	126-73-8	nd	92	nd
Isopropil miristat	110-27-0	87	305	219

Taula 4.20 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres PET8 i PET9 i el corresponent control

PET10/PET11

Les mostres PET10 i PET11 són homologacions d'una mateixa resina en ampolles d'un mateix volum, però en aquest cas el que varia és l'aigua (en els dos casos és de mineralització feble). Les aigües en les ampolles s'ha incubat durant 10 dies a 40 ºC, tal i com indica l'RD 118/2003[10]. La *taula 4.21* presenta els resultats de l'extracció amb CLSA.

RESINA	AIGUA	ACETALDEHID / µg/L*
PET10	A	36,6
PET11	B	13,8

Taula 4.21 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres PET 10 i PET11

(*): Realitzat per Ingeniería Analítica SA.

PET12

La mostra PET12 va ser una ampolla amb resina coneguda per homologar. La mostra i el control (la mateixa aigua envasada en vidre) van ser incubades durant 10 dies a 40 ºC, tal i com indica l' RD 118/2003[10] i posteriorment analitzada amb CLSA.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)	
		Control	PET12
Metilciclohexà	108-87-2	49	nd
Toluè	95-47-6	413	322
Hexanal	66-25-1	194	nd
Butilacetat	123-86-4	nd	nd
dm-BHT (2,4-di-tert-butil-fenol)	96-76-4	nd	nd
2,6-di-tert-butilp-benzoquinona	719-22-2	nd	nd
Dietilftalat	84-66-2	nd	nd
Isopropil laurat	10233-13-3	25	15
Diisobutil ftalat	84-69-5	52	110
Dibutil ftalat	84-74-2	nd	36
Bis(2-etilhexil)ftalat DEHP	117-81-7	84	15

Taula 4.22 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET12

PET13

La mostra PET13 era una ampolla de resina per homologar. La mostra i el control (la mateixa aigua envasada en vidre) van ser incubades durant 10 dies a 40 ºC, tal i com indica l'RD 118/2003[10]. A més, es va comparar amb un blanc, que va consistir en la mateixa aigua envasada en vidre, però sense incubar. Totes les extraccions es van realitzar amb CLSA.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)		
		PET13	CONTROL	BLANC
∑dimetilbenzens		276	nd	nd
Estirè	100-42-5	144	nd	nd
∑trimetilbenzens	___	45	nd	nd
2-etil-1-hexanol	104-76-7	895	nd	nd
Heptanal	111-71-7	16	nd	nd
Octanal	124-13-0	20	nd	nd
Nonanal	124-19-6	85	32	28

Decanal	112-31-2	35	39	37
dm-BHT (2,4-di-tert-butil-fenol)	96-76-4	nd	nd	nd
Metabolit BHT	NA	119	nd	Nd
2,6-di-tert-butilquinona	719-22-2	38	nd	Nd
Toluè	108-88-3	214	71	70

Taula 4.23 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET13

PET14

La mostra PET14 va ser una ampolla per validar. La mostra i el control (la mateixa aigua envasada en vidre pyrex) van ser incubades durant 10 dies a 40 ºC, tal i com indica l'RD 118/2003[10] i l'extracció es va dur a terme amb CLSA.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**	
		CONTROL	**PET14**
Tetracloroetilè	127-18-4	51	nd
Toluè	95-47-6	316	109
Etilbenzè	100-41-4	11	10
m+p benzè	108-38-3 106-42-3	38	31
o-benzè	95-47-6	10	5
Estirè	100-42-5	59	10
2-etil-1-hexanol	104-76-7	316	19
Nonanal	124-19-6	100	53
Decanal	112-31-2	70	52
dm-BHT (2,4-di-tert-butil-fenol)	96-76-4	nd	nd
Diisobutil ftalat	84-69-5	289	25

Taula 4.24 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PET14

PET15/PET16/PET17

Les mostres PET15, PET16 i PET17 són ampolles de PET de diferents proveïdors per validar amb una mateixa aigua. Les resines de les mostres PET15 i PET16 són les mateixes, però a la mostra PET16 se li ha afegit un lliscant. En quan a la mostra PET17, és un proveïdor diferent sense lliscant. Les tres mostres van ser extretes amb CLSA i els resultats es mostren en la *taula 4.25*.

COMPOST	CAS	Concentració (ng/L)		
		PET15	**PET16**	**PET17**
FTALATS				
Dietil ftalat	84-66-2	5,5	7,7	6,5
Diisobutil ftalat	84-69-5	20,2	69,7	23,3
Dibutil ftalat	84-74-2	0,9	15,2	2,3
Bis(2-etilhexil)ftalat	117-81-7	5,0	5,0	5,0
ALDEHIDS				
Heptanal	111-71-7	7,9	4,8	3,9
Octanal	124-13-0	21,1	10,2	7,3
Nonanal	124-19-6	38,6	24,0	16,8
Decanal	112-31-2	24,7	10,9	12,0
2-etil-1-hexanol	104-76-7	8,1	30,1	19,3
ALTRES				
Isocianatociclohexil	1122-82-3	2,3	1,0	0,5
∑dimetilbenzens		15,2	7,4	10,5
Propanoic acid, 2-metil-, 1-(1,1-dimethietil)-2-metil-1,3-propadiil èster	74381-40-1	32,9	146,1	14,0

Taula 4.25 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres PET15, PET16 i PET17

PET18/PET19/PET20

Les mostres PET18, PET19 i PET20 són diferents PET per validar amb una mateixa aigua. Les mostres PET19 i PET20 són les mateixes amb la característica de ser PET reciclat, però a la mostra PET19 se li ha afegit un additiu, mentre a la PET 20, no se li ha afegit cap additiu. En quan a la mostra PET18, és una resina de PET normal, és a dir, sense reciclar. Les extraccions es van realitzar amb CLSA.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)		
		PET18	**PET19**	**PET20**
FTALATS				
Dietil ftalat	84-66-2	4,5	8,2	3,6
Diisobutil ftalat	84-69-5	15,6	25,0	14,6
Dibutil ftalat	84-74-2	1,5	4,3	2,4
Bis(2-etilhexil)ftalat	117-81-7	5,0	5,0	5,0
ALDEHIDS				
Heptanal	111-71-7	8,0	7,6	19,3

Octanal	124-13-0	9,5	17,2	24,0
Nonanal	124-19-6	17,8	33,3	34,5
Deacanal	112-31-2	12,0	24,3	19,9
2-etil-1-hexanol		0,0	0,0	0,0
ALTRES				
Isocianatciclohexil	1122-82-3	0,7	0,0	1,2
∑dimetilbenzens		56,1	85,9	120,3
Propanoic acid, 2-metil-, 1-(1,1-dimetiletil)-2-metil-1,3-propanediil èster	74381-40-1	12,9	33,1	19,2

Taula 4.26 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres PET18, PET19 i PET 20

PET21/PET22/PET23

Les mostres PET21, PET22 i PET23 són tres reclamacions de mal gust. Les ampolles eren d'1,5 L. Es va realitzar una extracció amb CLSA i els resultats es recullen en la *taula 4.27*.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**		
		PET21	**PET22**	**PET23**
Tetraclorur de carboni	56-23-5	85	330	360
Clorobenzè	108-90-7	265	360	nd
Bromoform	75-25-2	55	20	30

Taula 4.27 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres PET 21, PET22 i PET23

PET24/PET25

Les mostres PET24 i PET25 són reclamacions d'ampolles de 2 L on s'havia detectat mala olor. Es va realitzar un CLSA i la concentració dels compostos detectats s'indica en la *taula 4.28*.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**	
		PET24	**PET25**
Aromátics			
Toluè	624-92-0	754	599
∑ Xilens		85	118
∑ C3-Alquilbenzens		220	194
Naftalè	91-20-3	6	9
Estirè	100-42-5	23	22
THM			
Bromodiclorometà	75-27-4	158	214

Dibromoclorometà	124-48-1	300	420
Bromoform	75-25-2	154	205
∑THM		612	839
Anisols halogenats			
2-bromo-4-cloroanisol	60633-25-2	nd	2
2,4-dibromoanisol	21702-84-1	nd	3
2,4,6-tribromoanisol	607-99-8	nd	2
Isòmers Dibromocloroanisol		nd	1
∑Anisols=		nd	5
Altres			
Derivats BHT	1516-94-5	nd	489

Taula 4.28 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres PET 24 i PET25

b) Bidons policarbonat (PC)

En la *taula 4.29* es resumeixen els compostos més significatius trobats en les aigües envasades en bidons de PC.

	RECLAMACIÓ	**Volum (L)**	**QUANTIFICACIÓ DELS COMPOSTOS MAJORITARIS DETECTATS (ng/L)**
PC1	Olor anòmala	18,9	Clorobenzè= 425 Bromoform= 70
PC2	Blanc	18,9	Clorobenzè= nd Bromoform= 10
PC3	Olor anòmala	18,9	Clorobenzè= 400 Bromoform= 5
PC4	Olor anòmala	18,9	Clorobenzè= 320 3-etilciclopentanona= 191
PC5	Olor anòmala	18,9	Tricloretilè= 252 Toluè= 2300 Clorobenzè= 615 1,3-diclorbenzè= 257
PC6	Olor anòmala	18,9	Tricloretilè= 22300 Toluè= 313 Clorobenzè= 548 Estirè= 309
PC7	Control PC8	18,9	Bromodiclorometà= 6500 Bibromoclormetà= 3600 Bromoform= 1600 Colorobenzè= 150

PC8	Gust anòmal	18,9	Bromodiclorometà= 17300 Bibromoclormetà= 1800 Bromoform= 12200 Colorobenzè= 150 Dicloroiodometà= traça Bromocloroiodometà= traça
PC9	Olor anòmala	18,9	MIB= 8 Clorobenzè= 705 2,3,6-Triclorofenol= 2

Taula 4.29 Resum de les reclamacions de bidons de PC

Tal i com s'aprecia en la *taula 4.29*, els compostos trobats en aquestes aigües són subproductes de neteja, majoritàriament THM. L'origen d'aquests subproductes pot ser la neteja dels bidons o bé la neteja del procés de les màquines del procés d'embotellament. En cap de les mostres la suma del cloroform, bromodiclorometà, dibromoclorometà i bromoform és superior als 100 µg/L que imposa com a màxim el Reial Decret 140/2003[5], tot i que les mostres PC8 i PC9 assoleixen valors de 11700 i 31300 ng/L respectivament, que representen un 10 i un 30% de valor màxim. A més, la mostra PC9 té compostos iodats, que solen presentar un olor medicinal molt característic[13]. També s'ha trobat clorobenzè i diclorobenzè, indicadors característics de la presència de subproductes de neteja. La mostra PC9 presentava una olor anòmala i un rerefons a "humit", olor que es justificaria per la presència del MIB.

PC1/PC2/PC3

Les tres mostres PC1, PC2 i PC3 formen part d'un paquet de mostres on la PC1 estava oberta i feia mala olor, la PC3 era del mateix lot, però sense obrir i finalment la PC2 era d'un altre lot del que es coneixia que no feia mala olor. A la *taula 4.30* es mostren els resultats de les extraccions amb CLSA.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**		
		PC1	**PC2**	**PC3**
Tetraclorur de carboni	56-23-5	375	410	140
Clorobenzè	108-90-7	425	nd*	400
Bromoform	75-25-2	70	20	5

Taula 4.30 Quantificació dels compostos trobats en les mostres PC1, PC2 i PC3.

PC4/PC5/PC6

Les mostres PC4, PC5 i PC6 es corresponen a bidons buits on el fabricant va detectar una mala olor. Per procedir a la seva analítica, es va agafar 1 L d'una aigua mineral controlada i es va deixar en contacte durant quatre dies. Passat el temps establert, es va realitzar el CLSA. Tot seguit es mostren en la *taula 4.31* els compostos més significatius de generar

mala olor trobats en les mostres. Les *figures 4.17* i *4.18* mostren els cromatogrames corresponents.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)		
		PC4	PC5	PC6
3-etilciclopentanona	10264-55-8	191	nd	nd
Tricloroetilè	79-01-6	nd	252	22300
Toluè	108-88-3	nd	2300	313
Clorobenzè	108-90-7	320	615	548
1,3-diclorobenzè	541-73-1	nd	257	nd
Estirè	100-42-5	nd	nd	309

Taula 4.31 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres PC4, PC5 i PC6

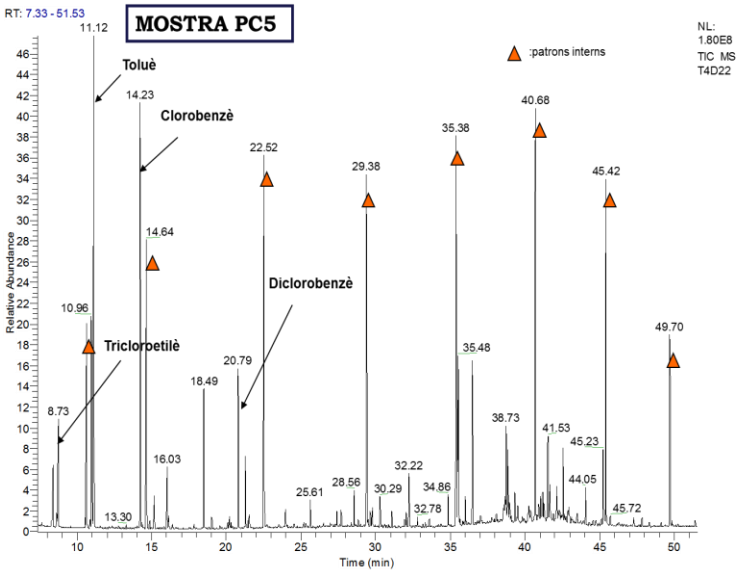


Fig. 4.17 Cromatograma TIC GC-MS de la mostra PC5.

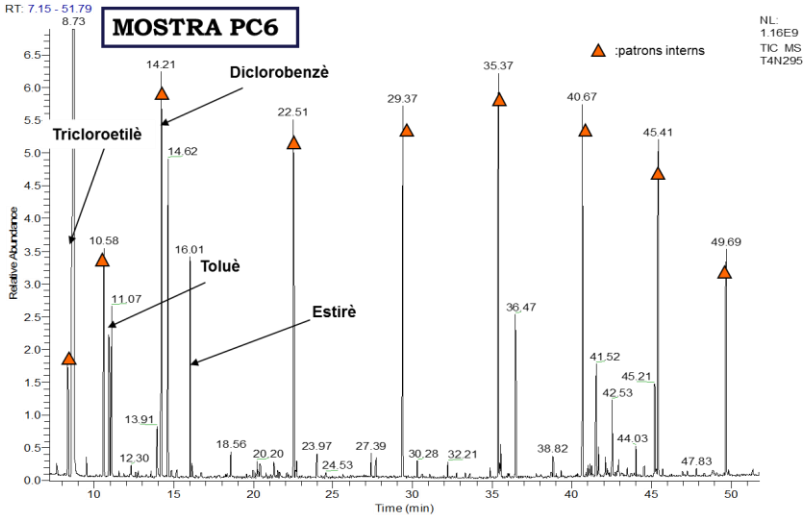


Fig. 4.18 Cromatograma TIC GC-MS de la mostra PC6

PC7/PC8

Les mostres PC7 va arribar com un galó que en principi no presentava olor, per comparar amb la mostra PC8. Ambdós eren galons plens d'aigua, dels quals es va agafar 0,95 L i es va analitzar mitjançant CLSA.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (µg/L)	
		PC7	PC8
Bromodiclorometà	75-274	6,5	17,3
Dibromoclorometà	124-48-1	3,6	18,0
Bromoform	75-25-2	1,6	12,2
Clorobenzè	108-90-7	0,15	0,15

Taula 4.32 Quantificació estimada dels compostos trobats a les mostres PC7 i PC8

En la mostra PC8 també s'han detectat traces dels compostos iodats: dicloroiodometà (CAS: 594-04-7) i bromocloroiodometà (CAS:34970-00-8).

PC9

La mostra PC9 va arribar com una reclamació de mala olor. En aquest cas, com es volia tenir un ampli espectre dels plastificants, a més de fer un CLSA es va fer una extracció líquid-líquid (LLE) (mètode USEPA 1625[12]). En *la taula 4.33* es mostren el compostos trobats mitjançant una extracció de CLSA i en la *taula 4.34* els extrets mitjançant una extracció LLE.

CLSA

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)
2-metil-isoborneol (MIB)	2371-42-8	8
Clorobenzè	108-90-7	705

Taula 4.33 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PC9 amb CLSA

LLE

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)
Diisobutirat de 1-tert-butil-2-metil-1,3-propanodiol	74381-40-1	490
2,3,6-Triclorofenol	933-75-5	2

Taula 4.34 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra PC9 amb LLE

Tot i que la mostra va ser rebuda com a "olor anòmal", es va apreciar una olor a "humit" que es justificaria amb la presència de MIB. També es van buscar geosmina i pirazines amb resultats negatius. En quan a l'anàlisi amb LLE va donar negativa en referència a la cerca de bisfenol A.

c) Taps PE

Es va disposar de dues classes de mostres dels taps:

- Taps provinents directament del fabricant.
- Taps que presentaven una olor anòmala o bé taps que es volien validar.

c-1) Taps directament del fabricant

Se'n coneixia el procés de producció, de manera que permetia relacionar la presència dels analits trobats amb el seu procés de fabricació. Es van analitzar 2 classes de taps:

a) 10 lots de taps de PE d'igual resina però diferents additius obtinguts mitjançant injecció (d'aquests taps es disposava d'un elevat nombre per poder realitzar un seguit de proves d'extracció amb diferents dissolvents)
b) 1 lot de taps de PE de color blau clar obtinguts mitjançant premsat.

Taps per injecció

Al disposar d'un nombre elevat de taps per cada lot, es va procedir a analitzar-los amb diferents tècniques per poder comprovar si existia alguna diferència pel que fa a la selecció de compostos que s'extreien. Aquestes tres tècniques van ser:

- ✓ Extracció amb dissolvent
  Aquest és la tècnica més agressiva doncs consisteix en dissoldre 1 tap tallat per la meitat en una barreja de 15mL de diclorometà (DCM) amb hexà, en relació 1:3. No es va afegir cap mena de patró per quantificar, doncs l'objectiu d'aquesta extracció era corroborar la presència dels additius indicats pel fabricant.

- ✓ Extracció amb SDE
  Si s'avalua l'agressivitat de l'extracció, aquesta seria la segona tècnica més agressiva. El procediment va consistir en tallar 4 taps en 4 trossos i introduir-los dins el baló amb 300 mL d'aigua. L'extracció continua es va realitzar durant 4 hores, on finalment els compostos orgànics es va recollir en 25 mL de pentà. L'objectiu d'aquesta extracció és comprovar si augmentant la temperatura a 100ºC es veuen diferències dels compostos extrets amb CLSA. No es van afegir patrons de quantificació.

- ✓ Extracció amb CLSA
  Finalment es va realitzar l'extracció amb la tècnica de CLSA, ja que és la tècnica de referència d'aquest estudi. És el mètode menys agressiu, doncs l'aigua que conté els taps només assolirà una temperatura de 40 ºC. La metodologia analítica va consistir en tallar 4 taps per la meitat i introduir-los en l'ampolla del equip de CLSA amb 950 mL d'aigua mineral controlada. El que es vol estudiar amb aquesta tècnica es valorar la capacitat de migració dels compostos de cada tap cap a l'aigua, sobretot dels additius, i quantificar els hidrocarburs presents. Els 10 lots estan fets amb el mateix polímer RIGIDEX 6070 EAB, però el que varia en cada lot és la

concentració i naturalesa dels additius afegits, ja siguin colorants o lliscants com ho són les amides erucamida, oleamida i beheamida.

En la *taula 4.35* es descriu la composició en cadascun dels 10 lots.

	COLORANT	**LLISCANT**
Mostra 1	NO	NO
Mostra 2	NO	1% ERUCAMIDA
Mostra 3	NO	2% ERUCAMIDA
Mostra 4	BLAU1 (Sòlid)	NO
Mostra 5	BLAU2 (Líquid)	NO
Mostra 6	BLAU2 (Líquid)	1% ERUCAMIDA
Mostra 7	BLAU3 (Líquid)	OLEAMIDA
Mostra 8	BLAU4 (Líquid)	BEHEMAIDA
Mostra 9	BLAU5 (Líquid)	NO
Mostra 10	GROC (Sòlid)	NO

Taula 4.35 Resum de la composició de cada tap

En la *taula 4.36* es recullen els hidrocarburs quantificats de cada tap mitjançant CLSA.

	Concentració (µg/L)				
	$C_{10}H_{22}$	**$C_{12}H_{26}$**	**$C_{14}H_{30}$**	**$C_{16}H_{34}$**	**TOTAL**
Mostra 1	0,9	12,2	18,8	12,4	44,3
Mostra 2	1,1	8,7	11,8	4,9	26,5
Mostra 3	1,1	8,0	11,2	3,2	23,5
Mostra 4	0,6	5,5	8,5	3,8	18,4
Mostra 5	2,0	18,4	29,2	9,5	59,1
Mostra 6	1,2	12,6	18	6,1	37,9
Mostra 7	0,2	14,9	26,6	8,3	50,0
Mostra 8	0,2	4,2	10,9	7,6	22,9
Mostra 9	1,4	14,9	15,3	5,9	37,5
Mostra 10	1,3	11,2	15,6	6,8	34,9

Taula 4.36 Quantificació estimada dels hidrocarburs presents en els taps

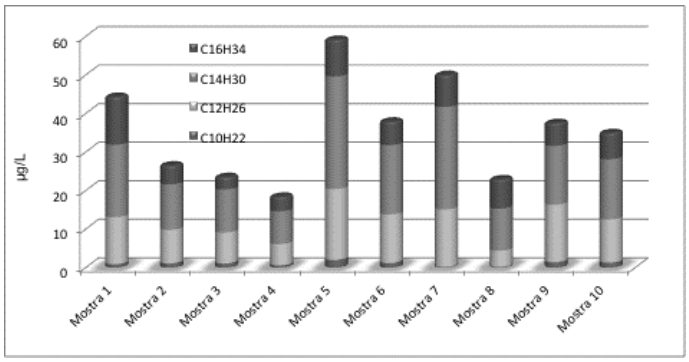


Fig. 4.19 Gràfic de barres comparant els hidrocarburs de les 10 mostres

En la *figura 4.20* es mostra un cromatograma representatiu de la distribució d'hidrocarburs dels taps injectats extrets per CLSA.

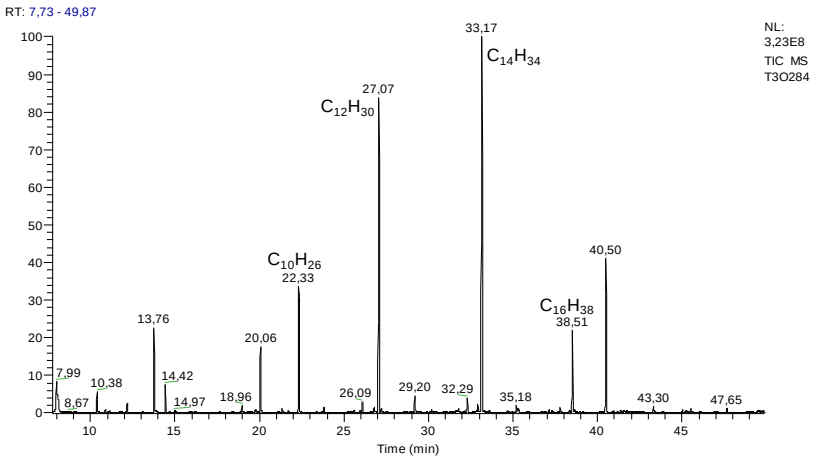


Fig. 4.20 Cromatograma TIC GC-MS del CLSA de la mostra de taps injectats

Atès que es coneixia la mena de lliscants que s'havien afegit, es van injectar els patrons per conèixer els temps de retenció exacte i l'espectre de masses de de la oleamida, erucamida i beheamida. En la *figura 4.21* es mostra el cromatograma amb els 3 lliscants i en les *figures 4.22, 4.23* i *4.24* es mostren els espectres de masses de la oleamida, erucamida i beheamida respectivament.

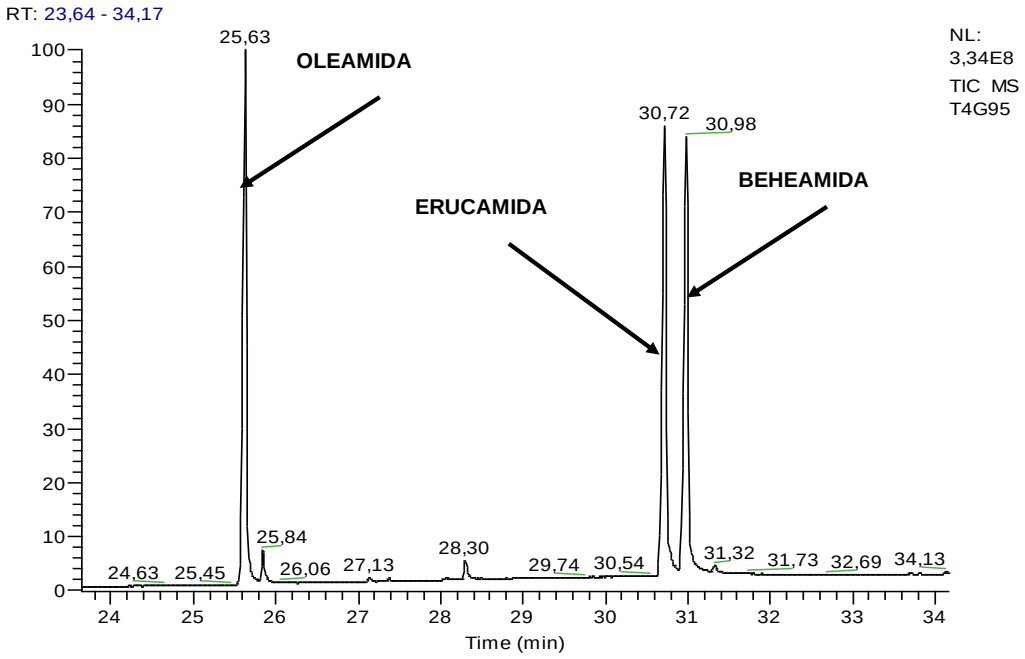


Fig. 4.21 Cromatograma TIC GC-MS dels patrons d'oleamida, erucamida i beheamida

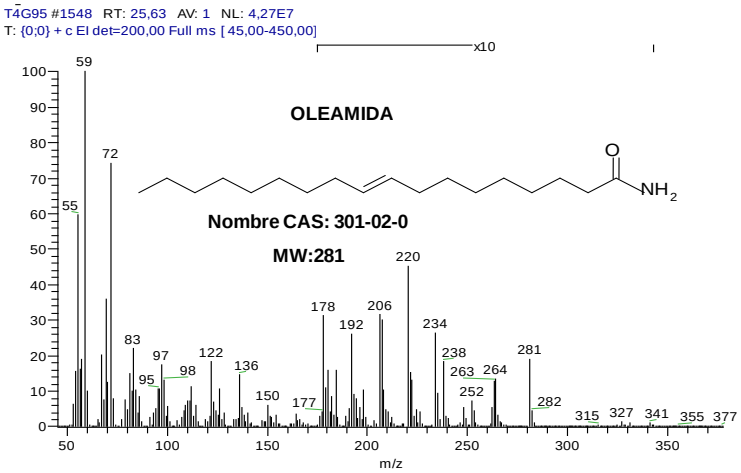


Fig. 4.22 Espectre de masses de la oleamida

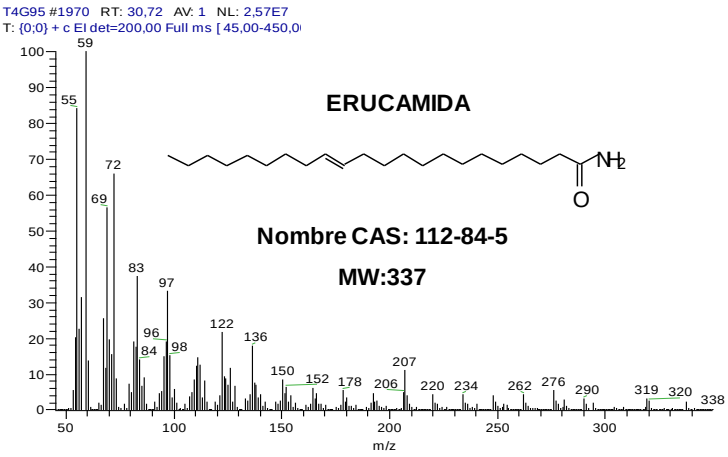


Fig. 4.23 Espectre de masses de l'erucamida

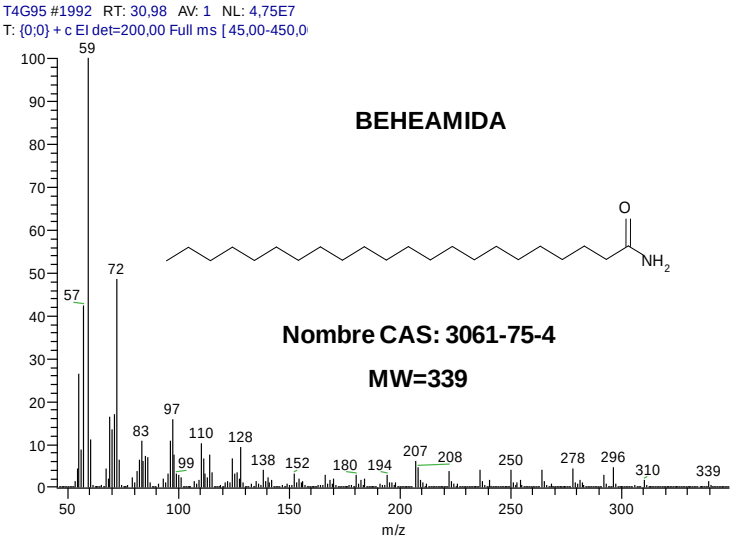


Fig. 4.24 Espectre de masses de la beheamida

Tal i com s'ha esmentat en la descripció de cada tècnica, ni amb l'extracció amb dissolvents ni amb el mètode de Likens-Nickerson es va dur a terme cap quantificació dels compostos detectats, però sí que es va injectar en GC-MS per comparar la seva presència qualitativa.

Tot seguit es mostra un resum, indicant les característiques més destacables de cada mostra, com a resultat de les extraccions aplicades.

MOSTRA 1
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$.
MOSTRA 2
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$.
Likens-Nickerson: s'ha detectat l'erucamida i el bis(2-etilhexil)ftalat (DEHP).
Extracció amb barreja de dissolvents: es detecta amb tota claredat la presència d'erucamida.
MOSTRA 3
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$.
Likens-Nickerson: es detecta el DEHP a l'igual que l'erucamida.
Extracció amb hexà/DCM: l'erucamida (amb el doble de concentració que en la mostra 2, amb un 2% presenta un pic superior que el de l'hidrocarbur majoritari en aquesta extracció ($C_{16}H_{34}$).
MOSTRA 4
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$.
Likens-Nickerson: el compost majoritari detectat, a banda dels hidrocarburs, és el DEHP.
Extracció amb dissolvents: el majoritari és l'esqualè.
MOSTRA 5
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$. És una mostra molt neta on l'únic destacable és el DEHP extret amb Likens-Nickerson.
MOSTRA 6
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$. En les dues altres extraccions s'ha detectat erucamida.
MOSTRA 7
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$.
Likens-Nickerson: s'ha detectat oleamida i erucamida, tot i que segons el fabricant, aquest lot només conté oleamida. La presència de l'erucamida s'ha confirmat amb l'extracció realitzada amb la barreja de dissolvents, resultant fins i tot superior a l'hidrocarbur majoritari.
MOSTRA 8
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$.
Likens-Nickerson: detecta la beheamida i com a compost majoritari el DEHP. La presència de beheamida es confirma amb l'extracció hexà/DCM.
MOSTRA 9
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$. És una mostra molt neta i només destaca la presència d'esqualè en l'extracció realitzada amb barreja de dissolvents.

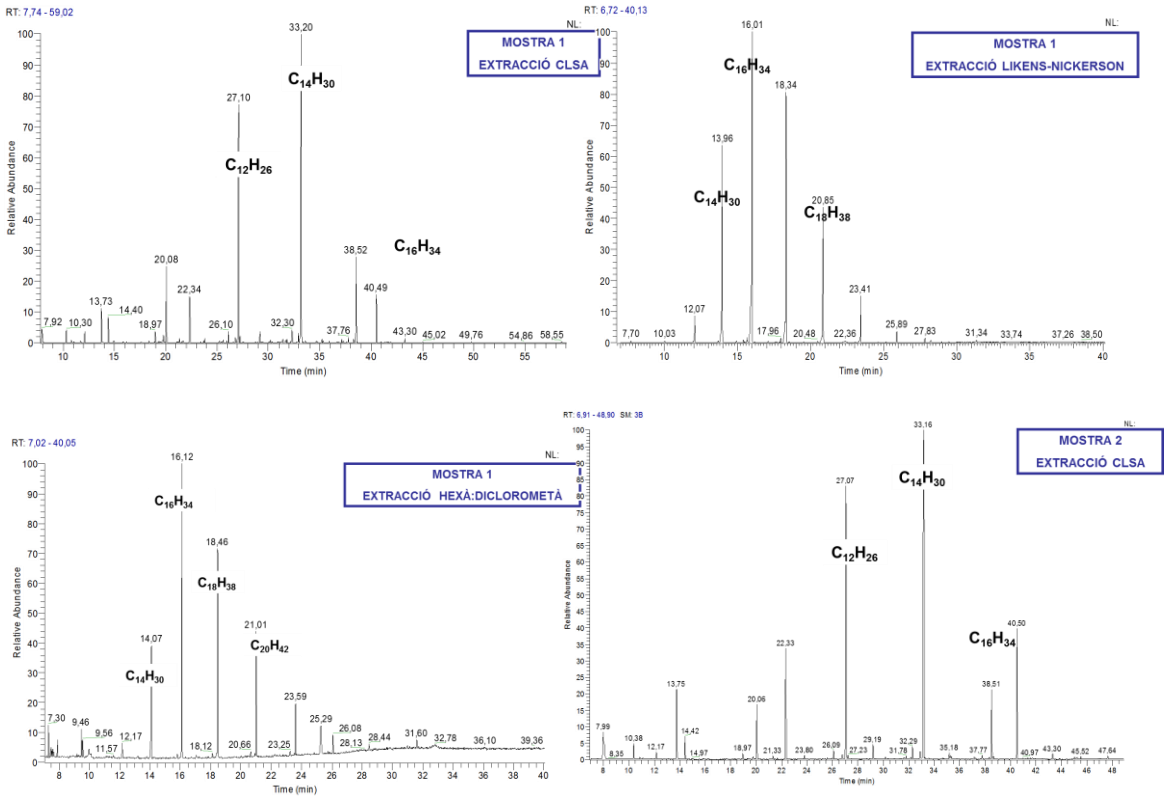
MOSTRA 10

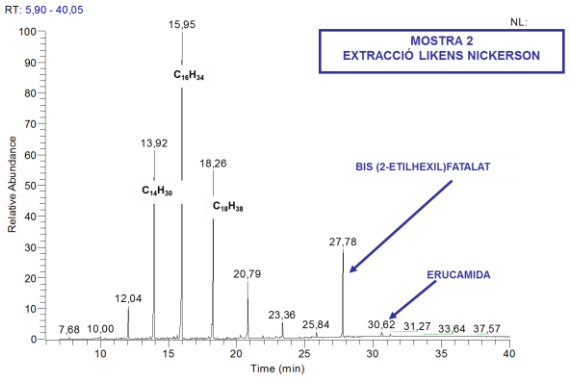
CLSA: presenta un perfil d'hidrocarburs saturats parells amb el màxim en el $C_{14}H_{30}$. En aquesta mostra es detecta un ftalat diferent al detectat en les altres mostres: el diisoctiladipat, amb una concentració similar a la dels hidrocarburs. Cal indicar que a l'analitzar el colorant sòlid afegit a aquest lot de taps, es va comprovar que aquest ftalat provenia de l'esmentat colorant.

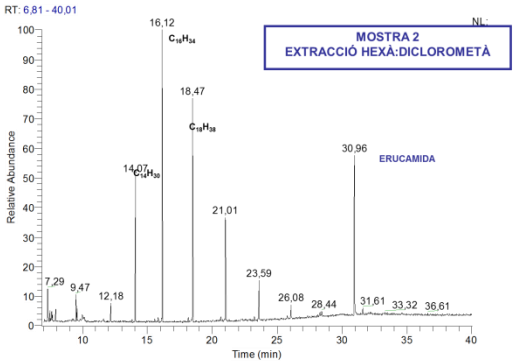
En les pàgines següents es recullen els cromatogrames de les 10 mostres extretes amb CLSA, Likens-Nickerson i amb la barreja de dissolvents d'hexà i diclorometà. Els cromatogrames es presenten un al costat de l'altre per permetre una comparació visual i comprovar com, depenent de la tècnica emprada, s'extraurà més un compost que un altre. El primer que es veu clarament és com l'hidrocarbur més extret per CLSA és el $C_{14}H_{30}$, mentre el majoritari en una extracció amb Likens-Nickerson és el $C_{16}H_{34}$.

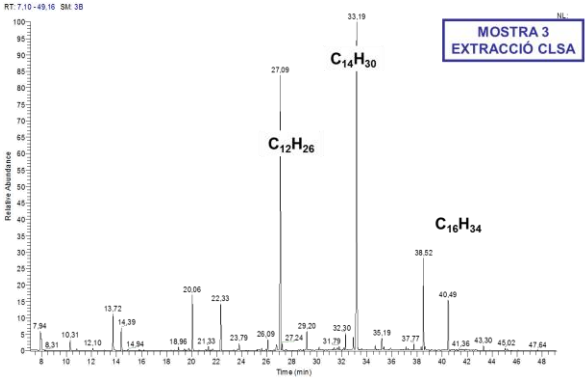
També s'adjunten al final els cromatogrames de:

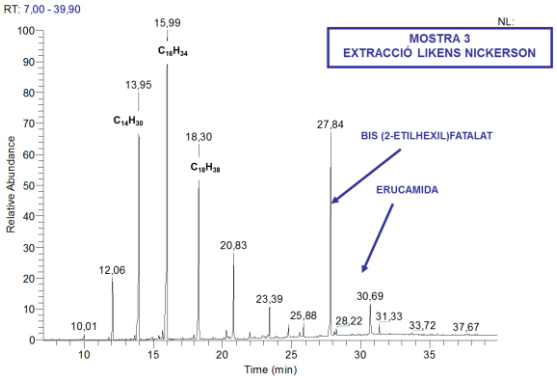
- Resina original emprada.
- Colorant groc de la mostra 10 per mostrar que el ftalat prové d'ell i no pas de la resina.
- Un exemple de colorant líquid blau extret amb Likens-Nickerson i barreja de dissolvents (la viscositat i textura d'aquest colorant impossibilitava l'opció d'una analítica amb CLSA).

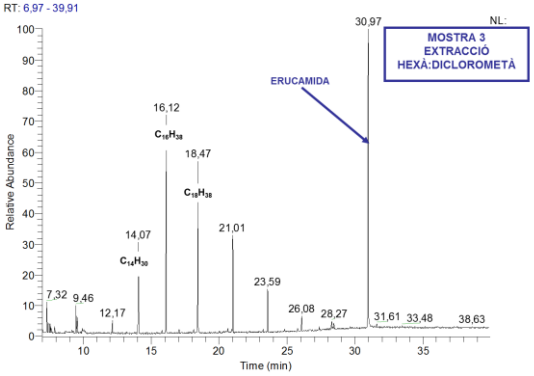


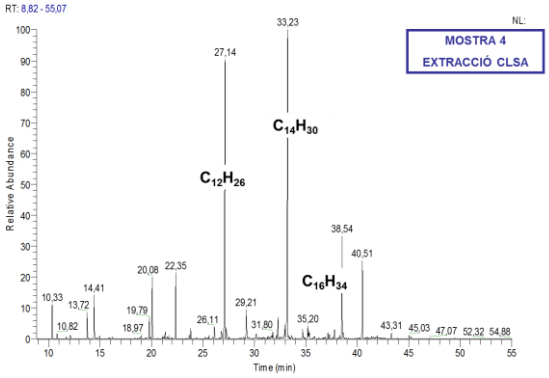

RT: 5,90 - 40,05
MOSTRA 2
EXTRACCIÓ LIKENS NICKERSON
BIS (2-ETILHEXIL)FATALAT
ERUCAMIDA
Relative Abundance
Time (min)

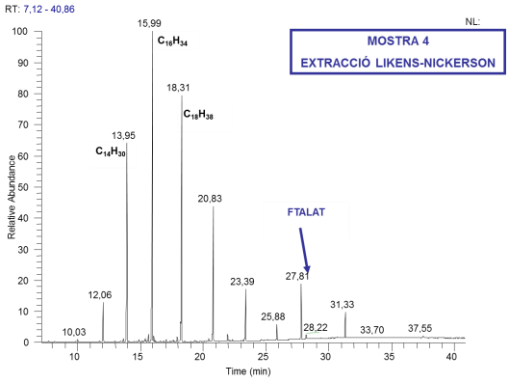

RT: 6,81 - 40,01
MOSTRA 2
EXTRACCIÓ HEXÀ:DICLOROMETÀ
ERUCAMIDA
Relative Abundance
Time (min)

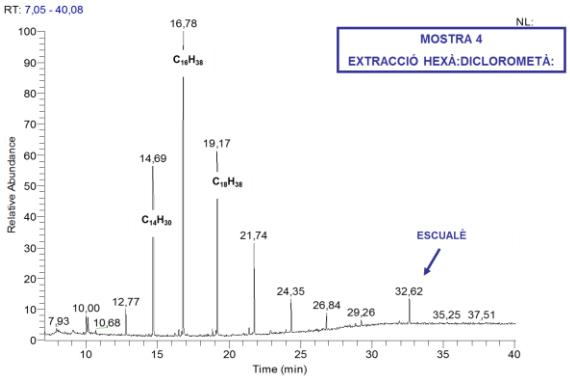

MOSTRA 3
EXTRACCIÓ CLSA
C14H30
C12H26
C16H34
Relative Abundance
Time (min)

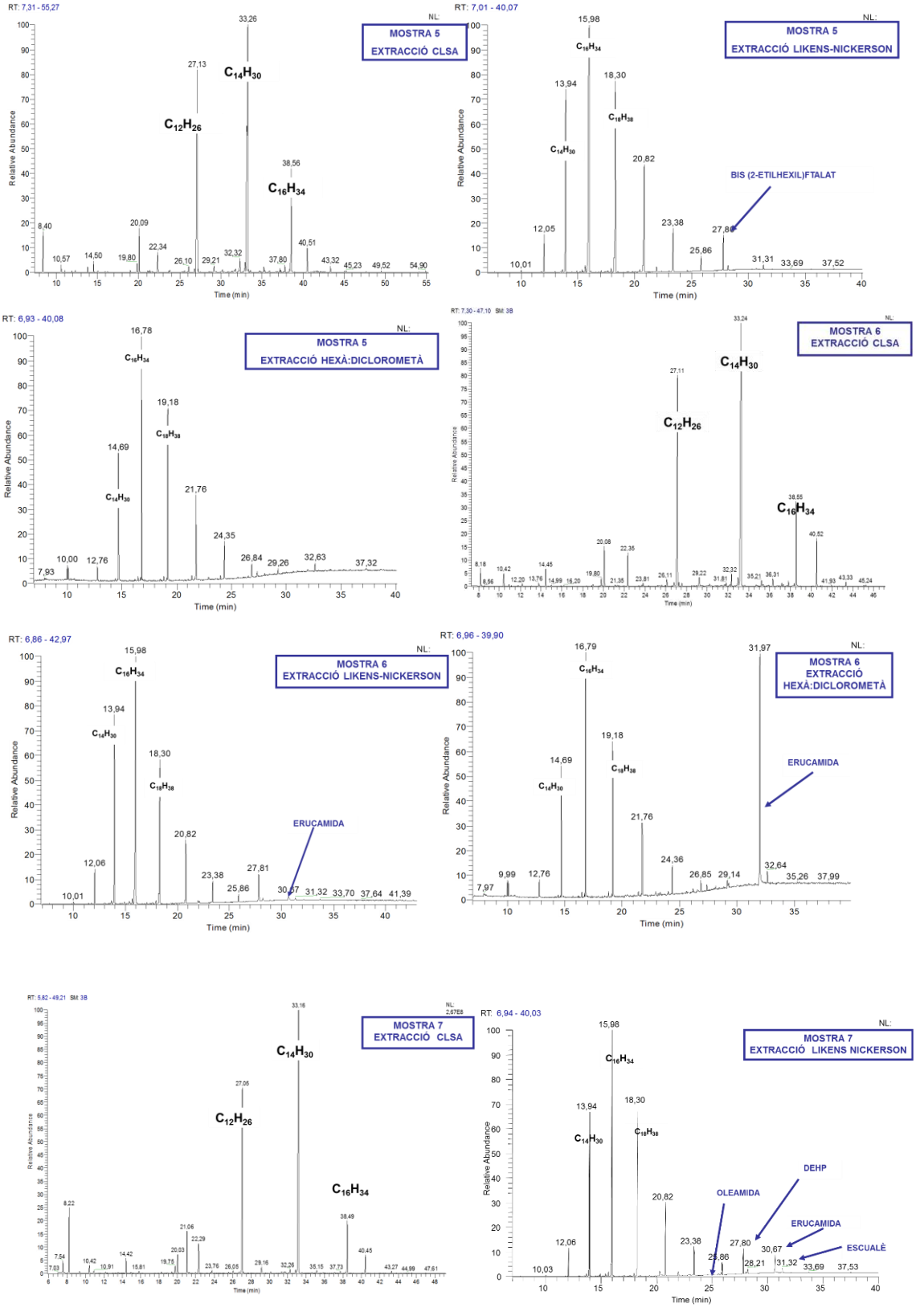

RT: 7,00 - 39,90
MOSTRA 3
EXTRACCIÓ LIKENS NICKERSON
BIS (2-ETILHEXIL)FATALAT
ERUCAMIDA
Relative Abundance
Time (min)

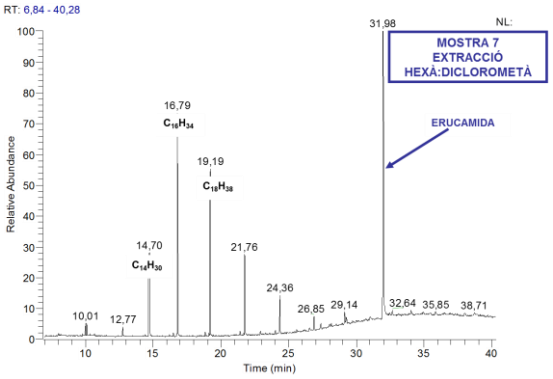

RT: 6,97 - 39,91
MOSTRA 3
EXTRACCIÓ
HEXÀ:DICLOROMETÀ
ERUCAMIDA
Relative Abundance
Time (min)

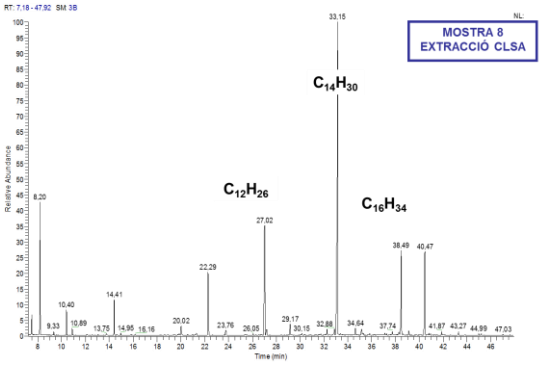

RT: 8,82 - 55,07
MOSTRA 4
EXTRACCIÓ CLSA
C14H30
C12H26
C16H34
Relative Abundance
Time (min)

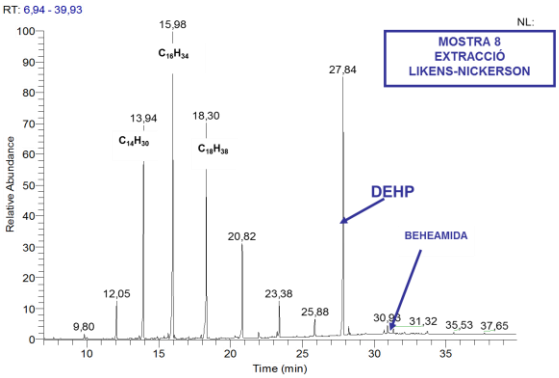

RT: 7,12 - 40,86
MOSTRA 4
EXTRACCIÓ LIKENS-NICKERSON
FTALAT
Relative Abundance
Time (min)

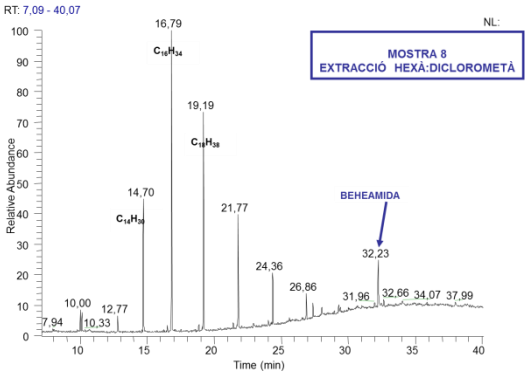

RT: 7,05 - 40,08
MOSTRA 4
EXTRACCIÓ HEXÀ:DICLOROMETÀ:
ESCUALÈ
Relative Abundance
Time (min)

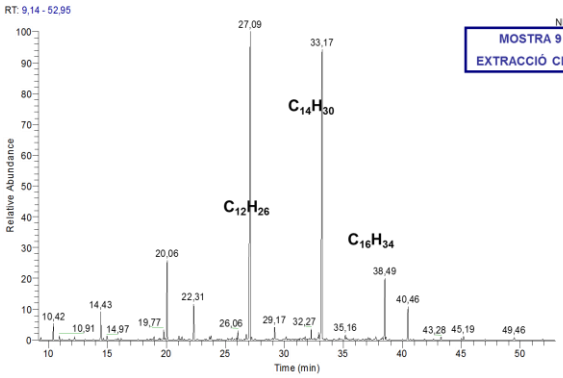

MOSTRA 5
EXTRACCIÓ CLSA
MOSTRA 5
EXTRACCIÓ LIKENS-NICKERSON
MOSTRA 5
EXTRACCIÓ HEXÀ:DICLOROMETÀ
MOSTRA 6
EXTRACCIÓ CLSA
MOSTRA 6
EXTRACCIÓ LIKENS-NICKERSON
MOSTRA 6
EXTRACCIÓ HEXÀ:DICLOROMETÀ
MOSTRA 7
EXTRACCIÓ CLSA
MOSTRA 7
EXTRACCIÓ LIKENS NICKERSON
BIS (2-ETILHEXIL)FTALAT
ERUCAMIDA
OLEAMIDA
DEHP
ESCUALÈ
Relative Abundance
Time (min)

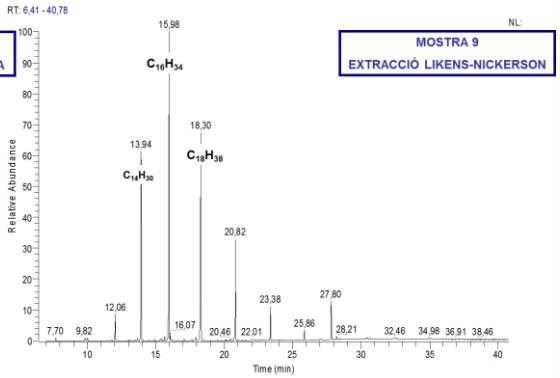

RT: 6,84 - 40,28
MOSTRA 7
EXTRACCIÓ
HEXÀ:DICLOROMETÀ
ERUCAMIDA
Relative Abundance
Time (min)

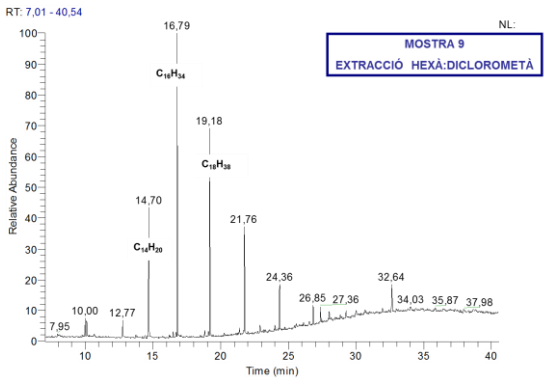

RT: 7,18 - 47,92
MOSTRA 8
EXTRACCIÓ CLSA
C14H30
C12H26
C16H34
Relative Abundance
Time (min)

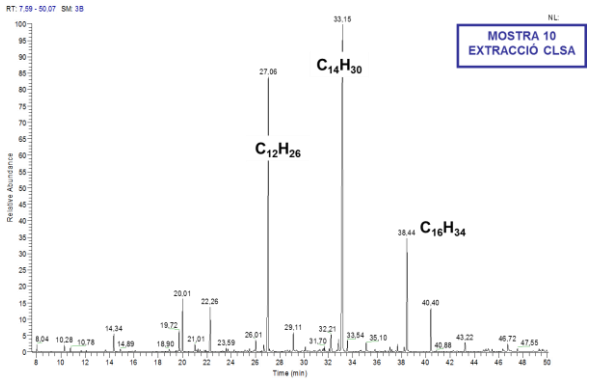

RT: 6,94 - 39,93
MOSTRA 8
EXTRACCIÓ
LIKENS-NICKERSON
DEHP
BEHEAMIDA
Relative Abundance
Time (min)

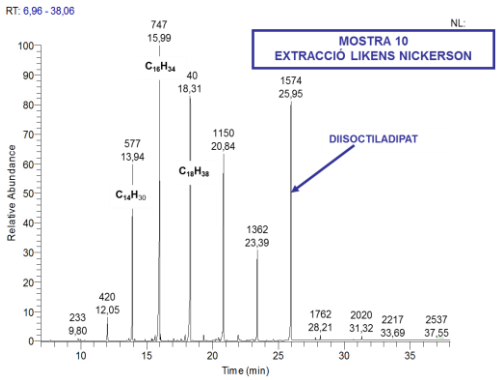

RT: 7,09 - 40,07
MOSTRA 8
EXTRACCIÓ HEXÀ:DICLOROMETÀ
BEHEAMIDA
Relative Abundance
Time (min)

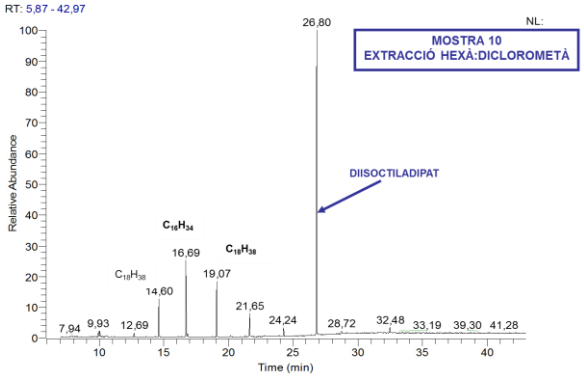

RT: 9,14 - 52,95
MOSTRA 9
EXTRACCIÓ CLSA
C14H30
C12H26
C16H34
Relative Abundance
Time (min)

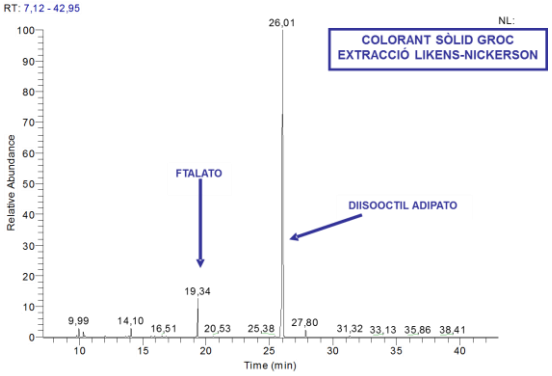

RT: 6,41 - 40,78
MOSTRA 9
EXTRACCIÓ LIKENS-NICKERSON
Relative Abundance
Time (min)

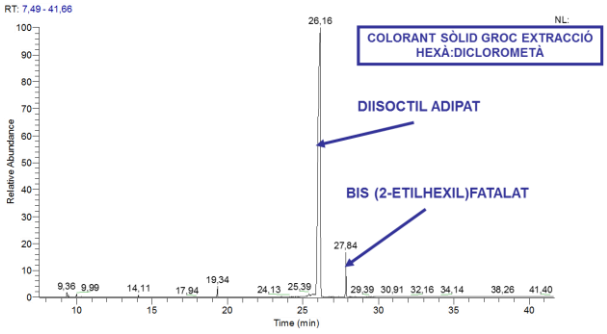

RT: 7,01 - 40,54
MOSTRA 9
EXTRACCIÓ HEXÀ:DICLOROMETÀ
Relative Abundance
Time (min)

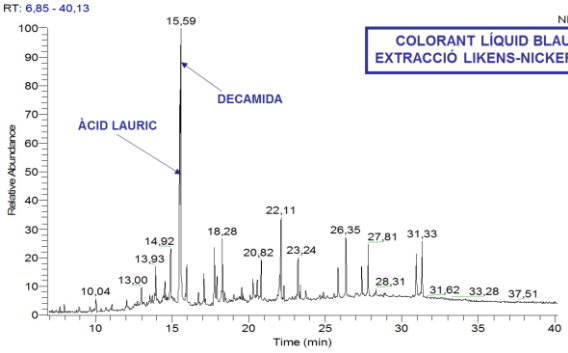

RT: 7,59 - 50,07
MOSTRA 10
EXTRACCIÓ CLSA
C14H30
C12H26
C16H34
Relative Abundance
Time (min)

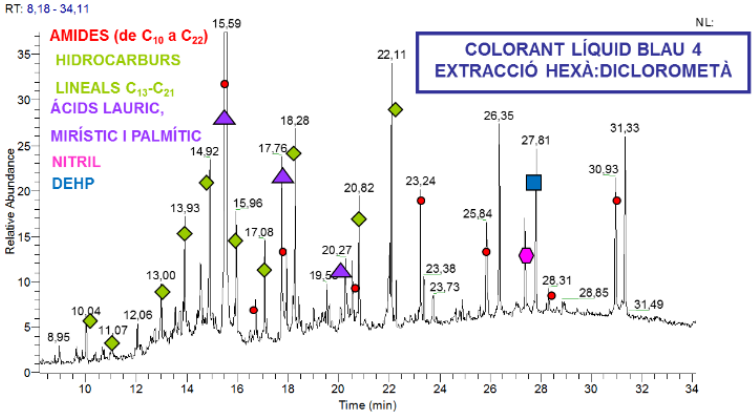

RT: 6,96 - 38,06
NL:
MOSTRA 10
EXTRACCIÓ LIKENS NICKERSON
DIISOCTILADIPAT
Relative Abundance
Time (min)


RT: 5,87 - 42,97
NL:
MOSTRA 10
EXTRACCIÓ HEXÀ:DICLOROMETÀ
DIISOCTILADIPAT
Relative Abundance
Time (min)


RT: 7,12 - 42,95
NL:
COLORANT SÒLID GROC
EXTRACCIÓ LIKENS-NICKERSON
FTALATO
DIISOOCTIL ADIPATO
Relative Abundance
Time (min)


RT: 7,49 - 41,66
NL:
COLORANT SÒLID GROC EXTRACCIÓ
HEXÀ:DICLOROMETÀ
DIISOCTIL ADIPAT
BIS (2-ETILHEXIL)FATALAT
Relative Abundance
Time (min)


RT: 6,85 - 40,13
NL:
COLORANT LÍQUID BLAU 4
EXTRACCIÓ LIKENS-NICKERSON
DECAMIDA
ÀCID LAURIC
Relative Abundance
Time (min)


RT: 8,18 - 34,11
NL:
COLORANT LÍQUID BLAU 4
EXTRACCIÓ HEXÀ:DICLOROMETÀ
AMIDES (de C10 a C22)
HIDROCARBURS
LINEALS C13-C21
ÁCIDS LAURIC,
MIRÍSTIC I PALMÍTIC
NITRIL
DEHP
Relative Abundance
Time (min)

Taps per premsat

Al no disposar d'un nombre elevat de taps premsats, no es van poder realitzar els tres tipus d'extraccions com en els taps d'injecció. Es van caracteritzar amb la tècnica de CLSA. En la *taula 4.37* es mostren les concentracions dels hidrocarburs presents en aigua després de realitzar el mateix procediment que amb el taps injectats: es tallen 4 taps per la meitat i s'introdueixen a l'ampolla de CLSA.

	Concentració (µg/L)				
	$C_{10}H_{22}$	**$C_{12}H_{26}$**	**$C_{14}H_{30}$**	**$C_{16}H_{34}$**	**TOTAL**
PREMSATS	0,3	9,0	5,8	3,2	18,3

Taula 4.37 Quantificació estimada dels hidrocarburs presents en els taps premsats

Si es compara el perfil cromatogràfic dels taps injectats (*figura 4.21*) i dels taps premsats (*figura 4.25*) es pot apreciar que en els taps premsats els hidrocarburs majoritaris són el dodecà i el tetradecà, mentre que els injectats tenen a més d'aquests dos hidrocarburs, el decà i octadecà. En quant a la concentració d'hidrocarburs extrets en les mateixes condicions per CLSA, en taps premsats són molt inferiors (18,3 µg/L) que els extrets en taps injectats (de 18 a 60 µg/L, n=10); per tant tot indica que els taps premsats tenen menys tendència a alliberar hidrocarburs a l'aigua que els injectats.

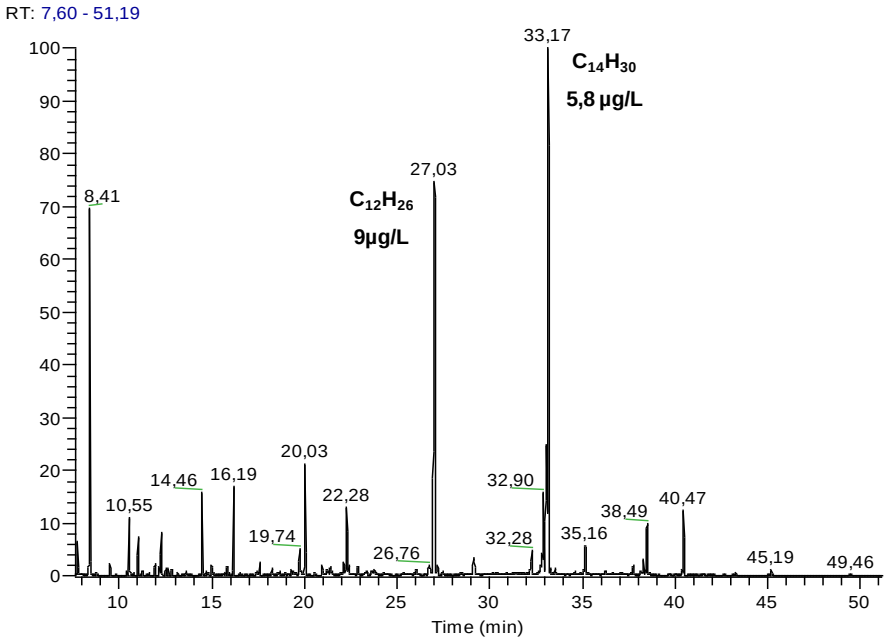


Fig. 4.25 Cromatograma TIC GC-MS de la mostra del CLSA de la mostra de taps premsats

c-2) Taps amb olor anòmala i validacions

A continuació es presenta la *taula 4.38* on es mostren els resultats més significatius del analits trobats en els taps que presentaven olors anòmales. A continuació de la *taula 4.38*

es presentaran els cromatogrames, espectres, taules i resultats més específics de cada mostra.

	RECLAMACIÓ	**QUANTIFICACIÓ DELS COMPOSTOS MAJORITARIS DETECTATS**
MT1	Olor anòmala	2-etil-1-hexanol: 16,6 µg/L 2-etil-1-hexanal: 130 ng/L Hidrocarburs monoinsaturats 2,95 µg/L
MT2	Olor anòmala	2-etil-1-hexanol: 170,7 µg/L 2-etil-1-hexanal: 1,3 µg/L
MT3	Validació	∑hidrocarburs=1223 ng/L
MT4	Validació	∑hidrocarburs= 4963 ng/L
MT5	Validació	∑hidrocarburs= 7296 ng/L
MT6	Validació	∑hidrocarburs= 8979 ng/L
MT7	Validació	∑hidrocarburs= 6288 ng/L
MT8	Validació	∑hidrocarburs= 8203 ng/L
MT9	Validació	Octanol: 35ng/L Dodecanol: 126ng/L
MT10	“Vòmit”	Sense incubar Decà: 10 µg/L Incubada: Decà: 110 µg/L Octanal: 115 µg/L Nonanal: 130 µg/L 2-decenal: 215 µg/L
MT11	“Florit”	Sense incubar: Geosmina= 1,5ng/g Incubada: Geosmina=10,27ng/g
MT12	Validació	∑hidrocarburs=12280 ng/L
MT13	Validació	∑hidrocarburs= 14250 ng/L Llimonè= 300ng/L α-pinè=780mg/L
MT14	Validació	∑hidrocarburs= 6840 ng/L
MT15	Validació	∑hidrocarburs= 66750 ng/L
MT16	Blanc	∑hidrocarburs= 81,3 ng/g
MT17	Olor anòmala	∑hidrocarburs=1336,7 ng/g Decà= 1269 ng/g
MT18	Relacionat amb PC5 i PC6	Tricloretilè= 842 Toluè= 1990 Diclorobenzè= 2321 ∑hidrocarburs= 7140

Taula 4.38 Resum de les reclamacions de taps de PE

El procediment per l'anàlisi dels taps en la majoria de les mostres va consistir en tallar dos taps en dos trossos, submergir-los en una ampolla de vidre en 1L d'aigua controlada, i mantenir l'ampolla en una estufa durant 10 dies a una temperatura de 40 ºC, tal i com indica l'RD 118/2003[10]. Les concentracions d'hidrocarburs que s'han determinat en els taps de PE estudiats són de l'ordre de µg/L. La concentració d'hidrocarburs de la mostra MT16 (81 ng/L) es podria considerar com a referència, ja que són uns taps que estan al mercat i es coneix que no donen problemes. Tal i com es pot apreciar, els altres taps per homologar presenten uns valors d'hidrocarburs de fins a 800 vegades més concentrats (la MT15 presenta una concentració de 66750 ng/L). Els taps per aprovar tot sovint són taps més econòmics que provenen de fora d'Europa i les cases d'aigua envasada abans de comprar gran quantitats efectuen una comprovació de la seva qualitat.

Per altra banda es troben els aldehids, que tal i com es va poder comprovar en la mostra MT10, tot indica que si es sotmet l'envàs a una incubació, el decà pot generar aldehids com l'octanal, el nonanal i el 2-decenal. També es poden generar els aldehids per oxidació del 2-etil-1-hexanol, generant el 2-etil-hexanal (MT1 i MT2), probablement per una mal procés de producció del PE.

Esment a part mereix la detecció de la geosmina en un tap d'un bidó de policarbonat. Probablement la presència d'aquesta molècula en el tap és l'emmagatzematge dels taps en llocs amb humitat; que, sumada a una mala ventilació en un espai reduït, pot fer que aquesta molècula es difongui, penetri en el PE i en quedi retinguda generant la olor de "florit".

MT1/MT2

Ambdues mostres pertanyen a la mateixa reclamació. El tractament previ abans d'analitzar les mostres mitjançant CLSA va se tallar 4 taps en 2 trossos, introduir-los en una ampolla de vidre d'1L d'aigua, i incubar la mostra durant 10 dies a 40 ºC segons el Reial Decret 118/2003[10]. Tal com s'indica en la *taula 4.39*, les concentracions del 2-etil-1-hexanol (*figura 4.26*) i del 2-etilhexanal són molt elevades, de l'orde de µg/L. També s'ha detectat la presència d'una furanona a nivell de traça (*figura 4.27*).

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (µg/L)	
		MT1	MT2
2-etil-1-hexanol		16,6	170,7
2-etil-1-hexanal	1120-21-4	130	1,3
Hidrocarburs monoinsaturats	112-40-3	2,95	nd

Taula 4.39 Quantificació estimada dels analits detectats en les mostres MT1 i MT2

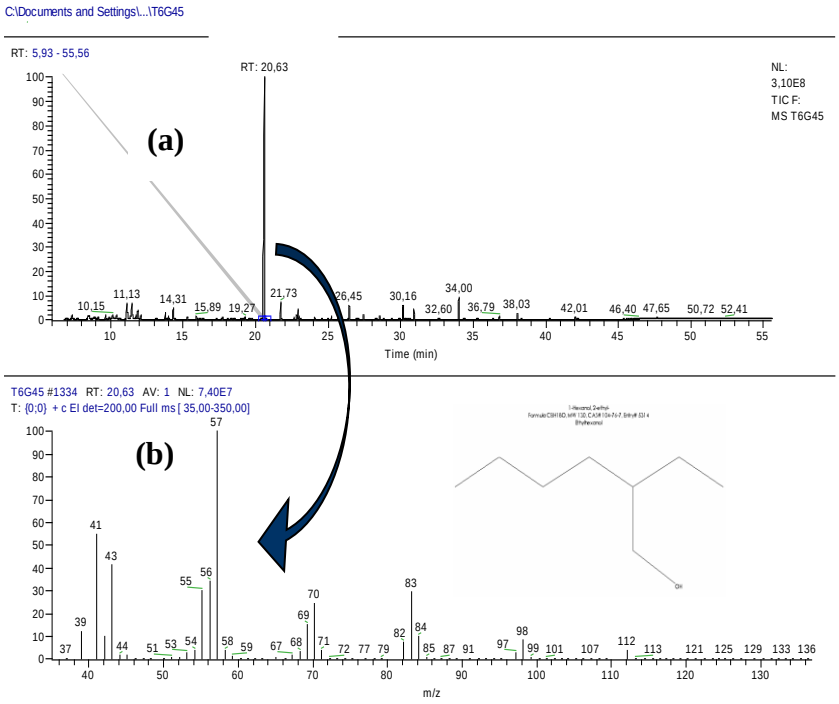


Fig. 4.26 (a) Cromatograma GC-MS (b) Espectre de masses i estructura del 2-etil-1-hexanol

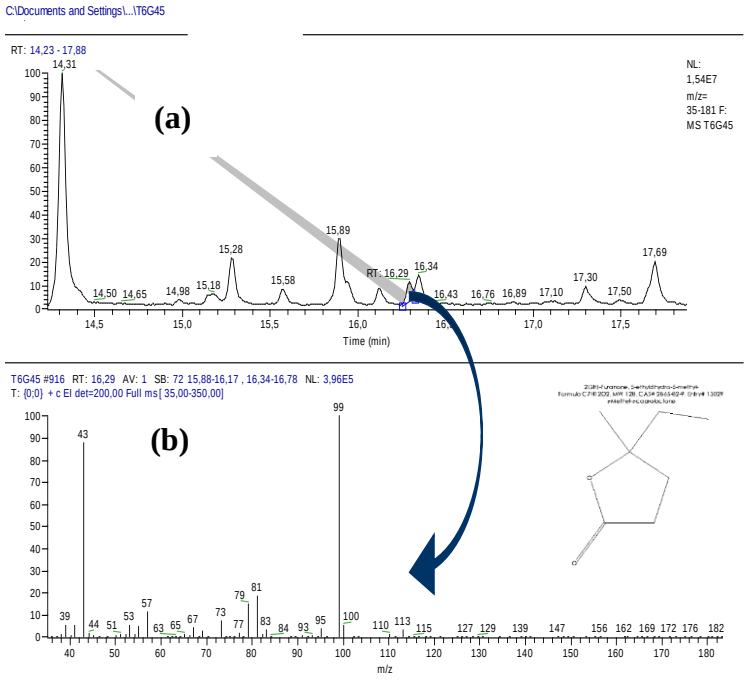


Fig. 4.27 (a) Cromatograma GC-MS (b) Espectre de masses i estructura de la 5-ethildihidro-5-metil-2(3H)-furanona

Si bé el 2-etil-1-hexanol és un alcohol característic, el fet de detectar el seu derivat, l'hexanal, indica una oxidació de l'alcohol per generar un compost susceptible de generar olor. La *figura 4.28* mostra el cromatograma de la mostra MT2.

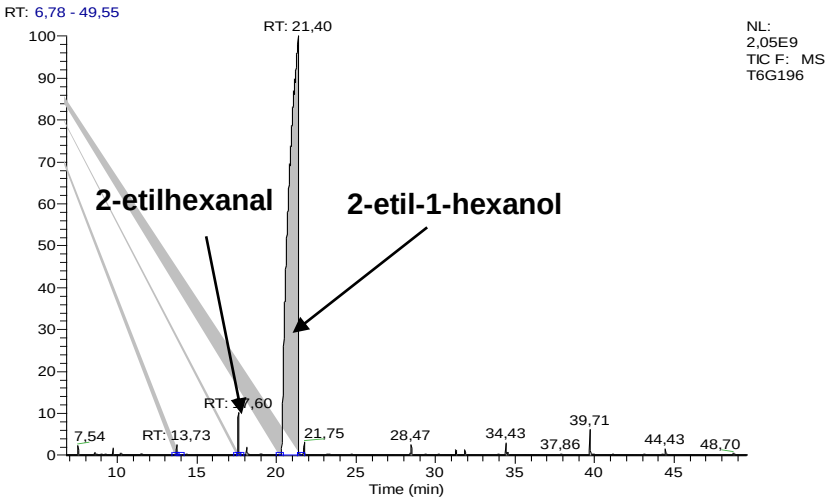


Fig. 4.28 Cromatograma GC-MS de la mostra MT2

A banda de les elevades concentracions de 2-etil-1-hexanol y 2-etilhexanal, també s'ha detectat la presència d'hidrocarburs monoinsaturats de 8 carbonis; és a dir, octens lineals i no lineals on el que varia és la posició del doble enllaç. Cal destacar la presència d'aquests compostos ja que es troben a una elevada concentració i són susceptibles de generar mala olor.

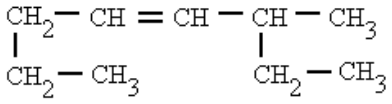


Fig. 4.29 Estructura química d'un hidrocarbur monoinsaturat

La *figura 4.30* presenta el cromatograma on s'observen els pics del octans i dels alquilbenzens.

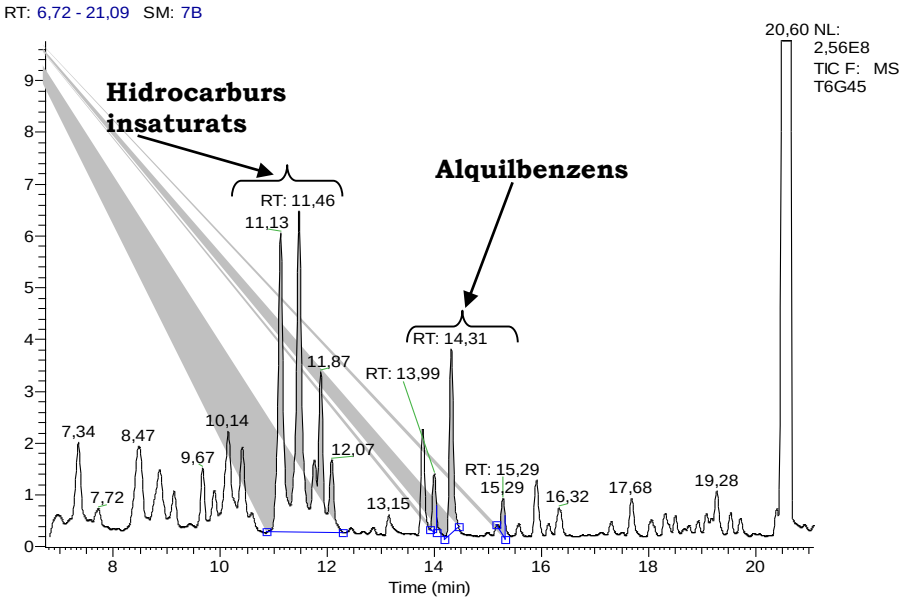


Fig. 4.30 Cromatograma TIC GC-MS del CLSA de la mostra MT1

MT3/MT4/MT5/MT6

Les mostres MT3, MT4, MT5 i MT6 pertanyen a un paquet de 4 lots: lot1, lot2, lot3 i lot4, respectivament on l'objectiu era la seva validació.

- Tractament previ CLSA: es van tallar dos taps per la meitat i es van introduir directament en l'ampolla de vidre del CLSA. Els resultats són a la *taula 4.40*.

Hidrocarbur	Nombre CAS	Concentració (ng/L)			
		MT3	MT4	MT5	MT6
$C_{10}H_{22}$	124-18-5	86	140	270	287
$C_{11}H_{24}$	1120-21-4	200	32	6	73
$C_{12}H_{26}$	112-40-3	450	1400	2900	3200
$C_{13}H_{28}$	629-50-5	243	68	17	138
$C_{14}H_{30}$	629-59-4	213	2600	3100	4600
$C_{15}H_{32}$	629-62-9	31	19	3	25
$C_{16}H_{34}$	544-76-3	nd*	704	1000	656
	∑Hidrocarburs	1223	4963	7296	8979

Taula 4.40 Quantificació estimada dels hidrocarburs detectats en els 4 lots de taps

MT7

Els taps MT7 no eren els típics taps, sinó que eren de color groc i amb la forma característica per permetre que els nens puguin beure directament sense que els regalimi l'aigua. A més en aquest cas es coneixia que duien un 4% d'erucamida.

- Tractament previ CLSA: es van tallar dos taps per la meitat i es van introduir directament en l'ampolla de vidre del CLSA.

Hidrocarbur	Nombre CAS	MT7 (ng/L)
$C_{10}H_{22}$	124-18-5	995
$C_{11}H_{24}$	1120-21-4	61
$C_{12}H_{26}$	112-40-3	2485
$C_{13}H_{28}$	629-50-5	17
$C_{14}H_{30}$	629-59-4	2334
$C_{15}H_{32}$	629-62-9	48
$C_{16}H_{34}$	544-76-3	348
	ΣHidrocarburs	**6288**

Taula 4.41 Quantificació estimada dels hidrocarburs detectats en la mostra MT7

En aquests taps s'han detectat els hidrocarburs quantificats en la *taula 4.41* i a més, la presència de 10 hidrocarburs ramificats amb una estructura similar al 3-metilpentadecà i també s'ha detectat la presència d'hidrocarburs insaturats. Tot el conjunt d'aquests

compostos és susceptible de generar problemes d'olors o canviar la percepció organolèptica de l'aigua. També s'han trobat dues oleamides amb una estructura similar a l'erucamida a nivell de traça.

MT8

Els taps MT8 eren taps de resina ja utilitzada per la casa embotelladora i de color groc. Es van tallar dos taps per la meitat i es van introduir directament en l'ampolla de vidre del CLSA.

La *taula 4.42* mostra les concentracions dels hidrocarburs i la *figura 4.31* el cromatograma.

Hidrocarbur	MT8 (ng/L)
$C_{10}H_{22}$	820
$C_{11}H_{24}$	24
$C_{12}H_{26}$	3251
$C_{13}H_{28}$	12
$C_{14}H_{30}$	3457
$C_{15}H_{32}$	8
$C_{16}H_{34}$	631
ΣHidrocarburos	8203

Taula 4.42 Quantificació estimada dels hidrocarburs detectats en la mostra MT8

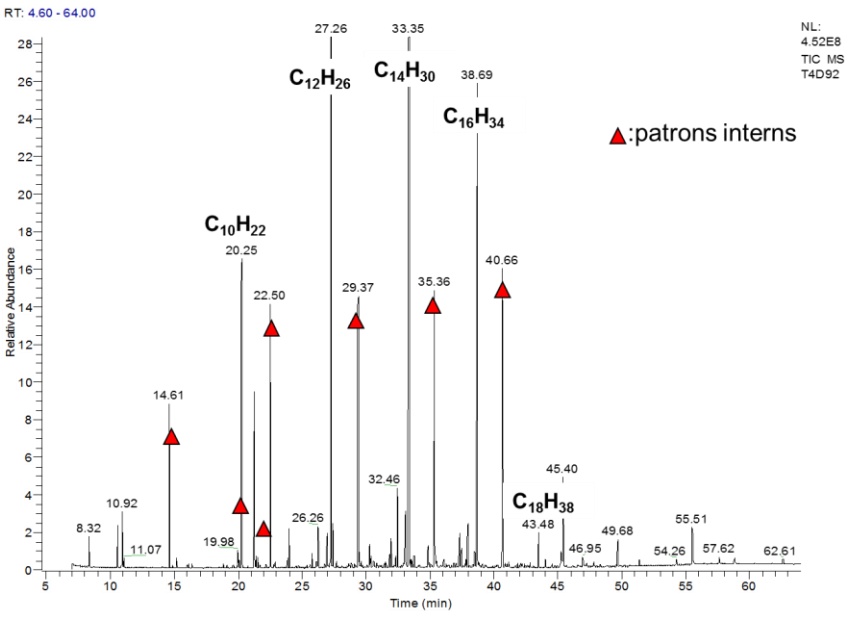


Fig. 4.31 Cromatograma TIC GC-MS de la mostra MT8

MT9

Els taps MT9 eren taps de PE de color negre.

- Tractament previ CLSA: es van tallar dos taps per la meitat i es van incubar durant 10 dies a 40 ºC i posteriorment es va analitzar l'aigua amb CLSA.

En aquesta mostra s'ha de remarcar l'absència del perfil característic dels hidrocarburs (*taula 4.43* i *figura 4.32*) i en canvi s'han detectat 2 alcohols, segurament subproductes de la degradació de l'envàs.

COMPOST	Nombre CAS	MT9 (ng/L)
Octanol	111-87-5	35
Dodecanol	112-53-8	126

Taula 4.43 Quantificació estimada dels alcohols detectats en la mostra MT9

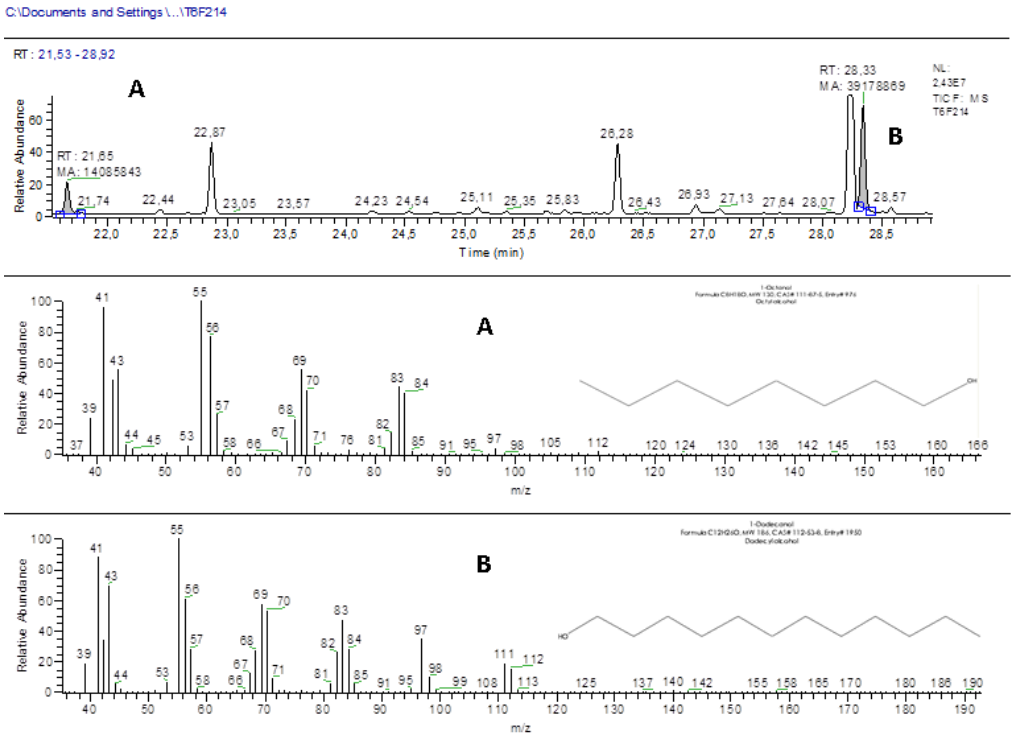


Fig. 4.32 Cromatograma TIC GC-MS de la mostra MT9 i espectre de masses de l'octanol (A) i del dodecanol (B)

MT10

Els taps MT10 eren taps de color blau fort que desprenien una olor molt desagradable, similar a l'olor d'un vòmit. En aquest cas va fer dos tractaments:

- Tractament previ CLSA: es van tallar dos taps per la meitat i es van introduir directament en l'ampolla de vidre del CLSA.
- Tractament amb temperatura: es van tallar dos taps i es van introduir en 1L d'aigua i es van deixar durant 12 hores a 100 ºC.

Els resultats estan representats en la *taula 4.44* i en les *figures 4.33* i *4.34*.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (µg/L)	
		T ambient	100 ºC/ 12hores
$C_{10}H_{22}$	124-18-5	10	110
Octanal	124-13-0	0,012	115
Nonanal	124-19-6	0,045	130
2-decenal	3913-71-1	nd	215

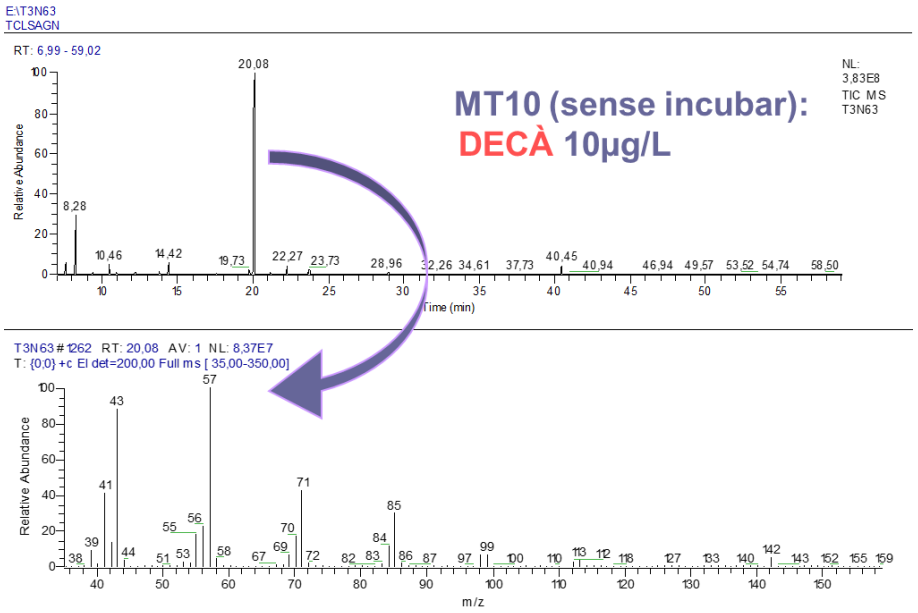


Fig. 4.33 (a) Cromatograma GC-MS de la mostra MT10 sense incubar
(b) Espectre de masses del decà

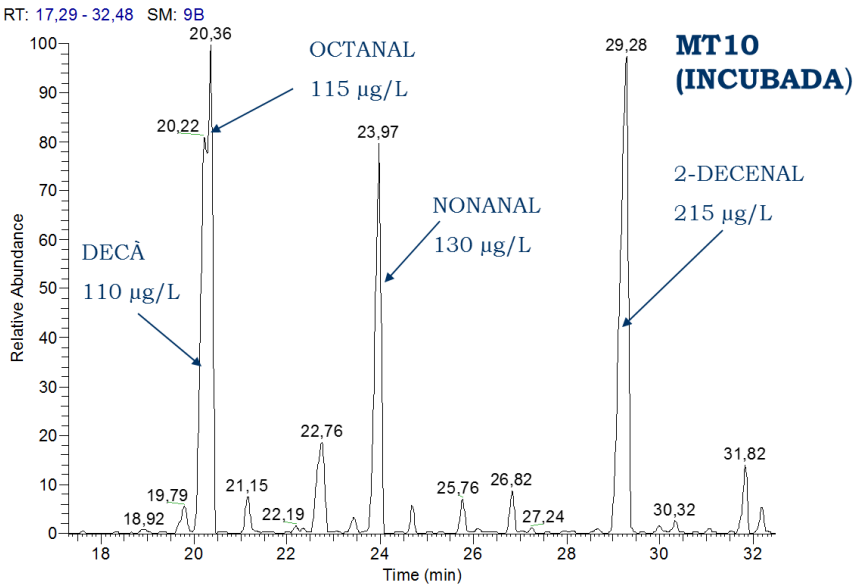


Fig. 4.34 Cromatograma TIC GC-MS de la mostra MT10 incubada

MT11

Es van analitzar els taps de bidons de PC provinents d'una reclamació. L'analítica va consistir en introduir 3,3 g del tap dintre de 950 mL d'aigua i es va sotmetre al CLSA. La seva quantificació es va realitzar en mode *SIR.* Es va procedir de dues maneres:

- Sense incubar: introduir el tap i realitzar el CLSA immediatament.
- Incubació a temperatura ambient: introduir el tap en l'ampolla del CLSA i deixar-l'hi en contacte amb l'aigua durant 7 dies a temperatura ambient.

Els resultats obtinguts es poden veure a la *figura 4.35 i a la taula 4.45*.

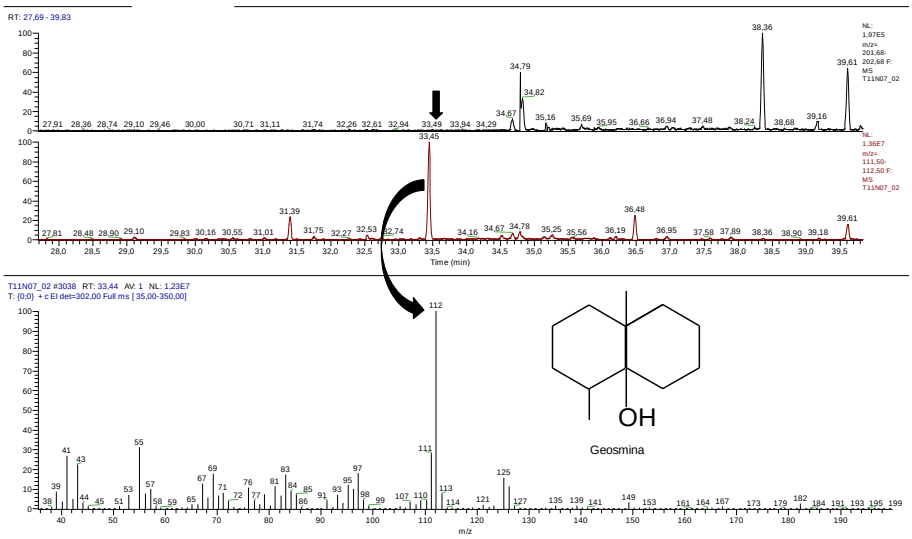


Fig. 4.35 (a) Cromatograma TIC GC-MS de la mostra MT11 (b) Fragmentograma m/z 112 de la mostra MT11 (c) Espectre de masses de la geosmina

MT11	**GEOSMINA ng/g CAS: 19700-21-1**
SENSE INCUBAR	1,5
INCUBADA A $T_{ambient}$	10,27

Taula 4.45 Quantificació de la geosmina en la mostra MT11

MT12/MT13/MT14/MT15

Les mostres MT3,MT4,MT4 i MT5 pertanyen a un paquet de 4 lots: lot1, lot2, lot3 i lot4 respectivament on es l'objectiu era la seva validació (*taula 4.46*).

- Tractament previ CLSA: es van tallar dos taps per la meitat i es van incubar durant 10 dies a 40 ºC i posteriorment es va analitzar l'aigua amb CLSA.

HIDROCARBURS	Nombre CAS	Concentració (µg/L)			
		MT12	**MT13**	**MT14**	**MT15**
Lineals parells					
Decà $C_{10}H_{22}$	124-18-5	1,74	2,00	0,21	17,5
Dodecà $C_{12}H_{26}$	112-40-3	4,64	5,99	2,11	26,5
Tetradeà $C_{14}H_{30}$	629-59-4	4,44	5,97	3,25	10,22
Hexadecà $C_{16}H_{34}$	544-76-3	1,68	2,12	0,97	1,42
Octadecà $C_{18}H_{40}$	593-45-3	0,17	0,19	0,08	0,09
∑ HC parells		12,28	14,25	6,84	66,75
Altres					
Undecà $C_{11}H_{24}$	1120-21-4	0,02	0,26	ND	0,28
Dodecè $C_{12}H_{24}$	112-41-4	0,12	0,15	0,32	2,92
Tetradecè $C_{14}H_{28}$	1120-36-1	0,13	0,19	0,55	2,90
Hexadecè $C_{16}H_{32}$	629-73-2	0,05	0,12	0,34	0,14

Taula 4.46 Quantificació estimada dels hidrocarburs detectats en les mostres MT12, MT13, MT14 i MT15

MT16/MT17

Les mostres MT16 i MT17 pertanyien a un mateix paquet de mostres on la MT16 és una mostra control i la MT17 uns taps que generaven mala olor. També es va analitzar l'aigua en que es faria el CLSA per descartar una possible contaminació (*taula 4.47*).

- Tractament previ CLSA: es van tallar dos taps per la meitat i es van incubar durant 10 dies a 40 ºC i posteriorment es va analitzar l'aigua amb CLSA.

COMPOST	Nombre CAS	Concentració (ng/L)		
		BLANC	**MT16**	**MT17**
Decà	124-18-5	nd	38	1269
Dodecà	112-40-3	nd	23	70
Tetradecà	629-59-4	nd	17	6
Hexadecà	544-76-3	nd	3	nd
	∑Hidrocarburs	---	81	1336
Isòmer de Pinè I	80-56-8	nd	65	nd
Isòmer de Pinè II	127-91-3	nd	71	nd
BHT	96-76-4	nd	13	197
2-etil-Hexanol	104-76-7	73,7	25	46

Taula 4.47 Quantificació estimada dels compostos detectats en les mostres MT16 i MT17

MT18

Atenent a les elevades concentracions de compostos clorats detectats en les mostres PC5 i PC6 (consultar les mostres de policarbonat) es van analitzar els taps dels bidons per veure si aquest també en contenia. Es va procedir a separar les dues parts d'un tap de galó: la part en contacte amb l'aigua i la part exterior de plàstic i la primera es va introduir a l'interior d'una ampolla de CLSA. Es van analitzar conjuntament 3 taps, i de cada tap es va separar la part interior que finalment es va tallar en 2 parts. El pes total dels 3 taps era de 27 g. La *taula 4.48* recull els resultats obtinguts.

COMPOST	**Nombre CAS**	**Concentració (ng/L)**
		MT18
Tricloroetilè	79-01-6	842
Toluè	108-88-3	1990
Diclorobenzè	541-73-1	2321
Octà	111-65-9	1052
Nonà	111-84-2	656
Decà	124-18-5	331
Undecà	1120-21-4	846
Dodecà	112-40-3	2391
Tridecà	629-50-4	1864

Taula 4.48 Quantificació estimada dels compostos trobats a la mostra MT18

4.3 OLORS EXTRÍNSEQUES EN L'AIGUA I L'ENVÀS

Com s'ha indicat en l'apartat anterior, les olors provinents del procés d'embotellament s'han inclòs en l'apartat d'ampolles de vidre i bidons de PC, ja que és en aquest tipus d'ampolles on es troben aquest compostos al ser sotmeses a processos de neteja.

4.3.1 Compostos provinents de contaminació externa

En aquest apartat s'estudiaran exemples d'olors que arriben a l'ampolla d'aigua d'una manera poc usual o producte de l'atzar, tot i que inicialment, com a reclamacions, no es coneix exactament la procedència.

4.3.1.1 Compostos introduïts per difusió

La difusió entesa com a la propagació de les molècules per l'aire, és una de les maneres més senzilles, i a la vegada més evitables, de contaminació de l'aigua embotellada. La permeabilitat del tap és molt superior a la del cos de l'ampolla, permetent amb facilitat l'entrada de molècules volàtils de l'exterior. El primer cas presentat és un experiment dirigit on es veurà clarament la gran permeabilitat que té una ampolla d'aigua en condicions forçades.

a) Derivats del petroli

L'olor a derivats de petroli es va dividir en dos grups degut a la diferència de compostos que els generen. Per una banda es troben els compostos que provenen del gasoil, i que es van poder identificar gràcies a un experiment realitzat per una de les cases d'aigua que col·laboraven amb l'estudi. En quan a l'olor a gasolina es va poder caracteritzar arrel d'una mostra real.

Gasoil

Com s'ha esmentat, l'olor a gasoil es va poder caracteritzar gràcies a un experiment extern al laboratori. Aquest experiment va consistir en exposar una sèrie d'ampolles d'aigua a vapors de gasoil i es van classificar en 2 grups.

Descripció de l'experiment:

L'exposició de les mostres al gasoil va consistir en introduir ampolles d'aigua envasades en PET, juntament amb garrafes de gasoil dins d'una capsa tancada i gradualment s'anaven enretirant, de manera que es va disposar d'ampolles amb diferent temps d'exposició.

Les condicions detallades dels experiments no han estat subministrades, ni tampoc el tipus exacte de gasoil emprat. Només es disposa d'informació verbal. Tot seguit es recullen les referències de les mostres rebudes:

Grup 1: Tres mostres amb les següents referències:

- Temps d'exposició: **3,5** hores
- Temps d'exposició: **7** hores
- Temps d'exposició: **10** hores

Grup 2 : Una mostra referenciada com:

- Temps d'exposició: **72** hores

Grup 1: Un cop analitzades les mostres del grup 1, es va detectar una sèrie d'hidrocarburs lineals, amb la massa característica de 71. Les *figures 4.36, 4.37* i *4.38* mostren els fragmentogrames de m/z 71 per als tres temps d'exposició del Grup 1.

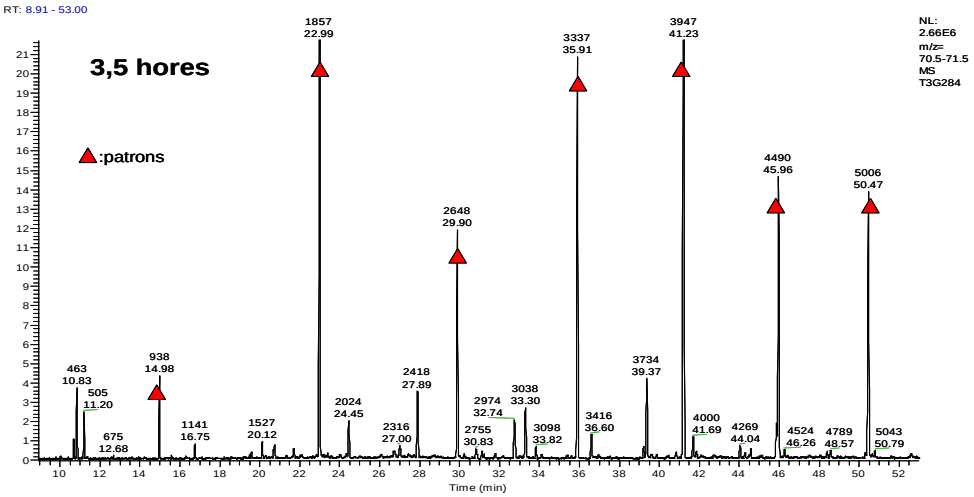


Fig. 4.36 Fragmentograma m/z 71 de la mostra en exposició al gasoil durant 3,5 hores

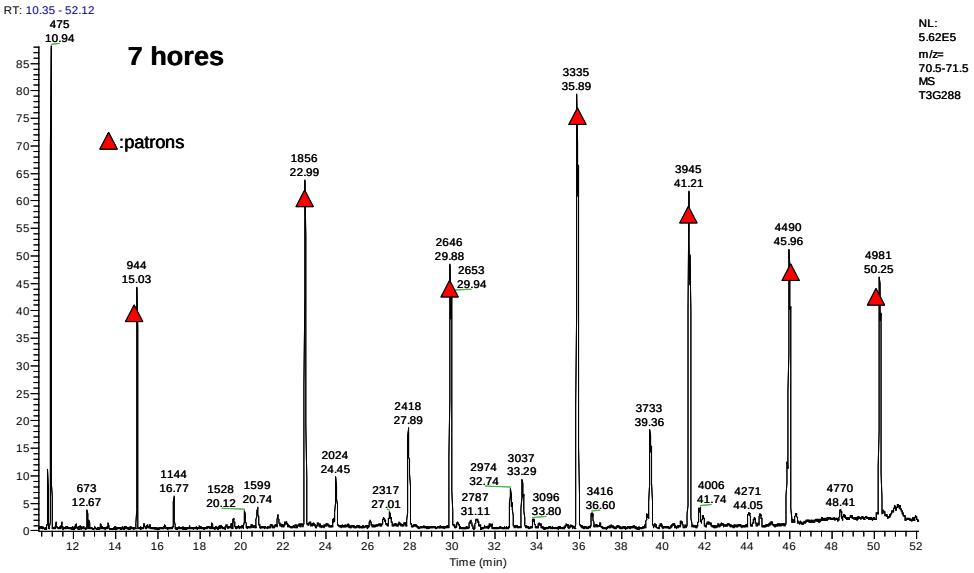


Fig. 4.37 Fragmentograma m/z 71 de la mostra en exposició a gasoil durant 7 hores

En el cromatograma de la mostra exposada durant 10 hores s'observa:

- un clar perfil típic de gasoil (apartat 1.3.2.1)
- una distribució d'hidrocarburs lineals saturats de C_{12}-C_{21}
- un "Dump" o UCM (*unresolved complex mixture*) característic de mostres de gasoil.

- presència dels hidrocarburs ramificats pristà i fità (apartat 1.3.2.1) com a majoritaris. Aquest perfil de pristà i fità no s'aprecia en les mostres exposades durant 3,5 i 7 hores.

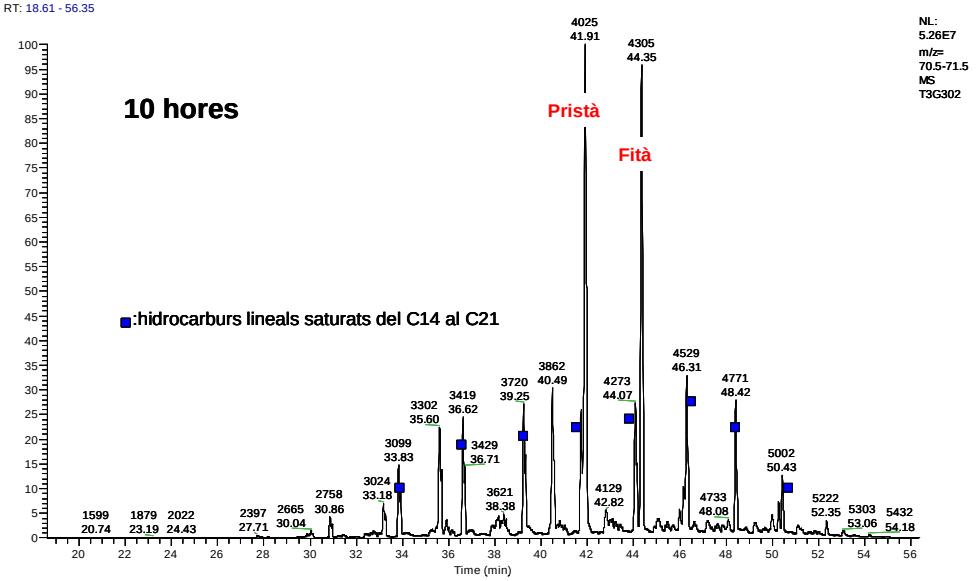


Fig. 4.38 Fragmentograma m/z 71 de la mostra exposada a gasoil durant 10 hores

Grup 2: A continuació es mostra el cromatograma del Grup 2 (*figura 4.39*) exposat a vapors de gasoil durant 72 hores. S'hi pot observar el perfil característic dels hidrocarburs, a l'igual que en la mostra exposada durant 10 hores del Grup 1.

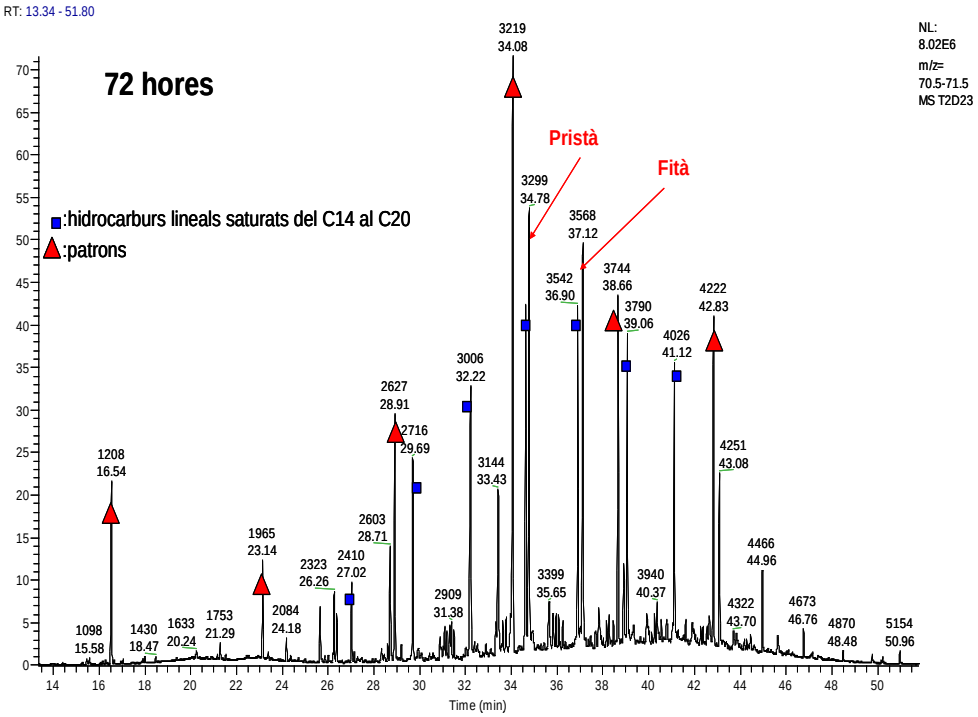


Fig. 4.39 Fragmentograma m/z 71 de la mostra exposada durant 72 hores

També s'hi aprecia (mirant la relació dels pics del patrons i dels hidrocarburs assenyalats) que la concentració dels hidrocarburs és menor que en la mostra del Grup 1. Això fa suposar que eren gasoils de composició diferent.

La *taula 4.49* aplega les concentracions estimades dels hidrocarburs i alquilbenzens presents en la mostra de 10 hores del Grup 1 i la mostra de 72 hores del Grup 2. La diferència de concentracions d'hidrocarburs entre una i l'altre (tenint menys concentració la mostra exposada més temps) confirmen que es tracta de gasoil diferent. La identificació ha estat realitzada mitjançant el banc d'espectres.

	10 hores	**72 hores**
$C_{14}H_{30}$[(a)]	2,29µg/L	62ng/L
$C_{15}H_{32}$[(a)]	3,40µg/L	174 ng/L
$C_{16}H_{34}$[(a)]	3,81 µg/L	232 ng/L
$C_{17}H_{36}$[(a)]	2,80 µg/L	289 ng/L
$C_{18}H_{38}$[(a)]	3,43 µg/L	262 ng/L
$C_{19}H_{40}$[(a)]	4,05 µg/L	252 ng/L
$C_{20}H_{42}$[(a)]	2,60 µg/L	239 ng/L
$C_{21}H_{44}$[(a)]	1,06 µg/L	134 ng/L
Pristà[(a)]	11,7 µg/L	412 ng/L
Fità[(a)]	9,56 µg/L	395 ng/L
TOTAL	44,7 µg/L	2,45 µg/L
Dialquilbenzens[(b)]	280 ng/L	541 ng/L
Trialquilbenzens[(b)]	270 ng/L	245 ng/L
Tetraalquilbenzens[(a)]	280 ng/L	20 ng/L

Taula 4.49 Quantificació estimada dels hidrocarburs lineals compresos entre el C_{14} i el C_{21}, els ramificats pristà i fità i els alquilbenzens

(a): quantificat respecte el 1-clorododecà
(b): quantificat respecte el 1-clorohexà

La *taula 4.50* recull la relació $C_{17}H_{36}$/Pristà, $C_{18}H_{38}$/Fità i Pristà/Fità[14], on es demostra que el gasoil del Grup 1 és un gasoil més biodegradat i/o amb més temps d'evaporació que no el del Grup 2 (*apartat 1.5*). La relació s'ha calculat amb les àrees obtingudes dels fragmentogrames m/z 57.

	$C_{17}H_{36}$/Pristà	**$C_{18}H_{38}$/Fità**	**Pristà/Fità**
10 hores	0,239	0,35	1,22
72 hores	0,7	0,66	1,04

Taula 4.50 Càlculs de la relació $C_{17}H_{36}$/Pristà ,$C_{18}H_{38}$/Fità i Pristà/Fità

Un altre marcador de gasoil trobat en la mostra de 10 hores va ser la presència de sofre S_8[15,16]. Va ser identificat pel banc de dades i per comparació amb la simulació isotòpica, tal i com es mostra a la *figura 4.40.*

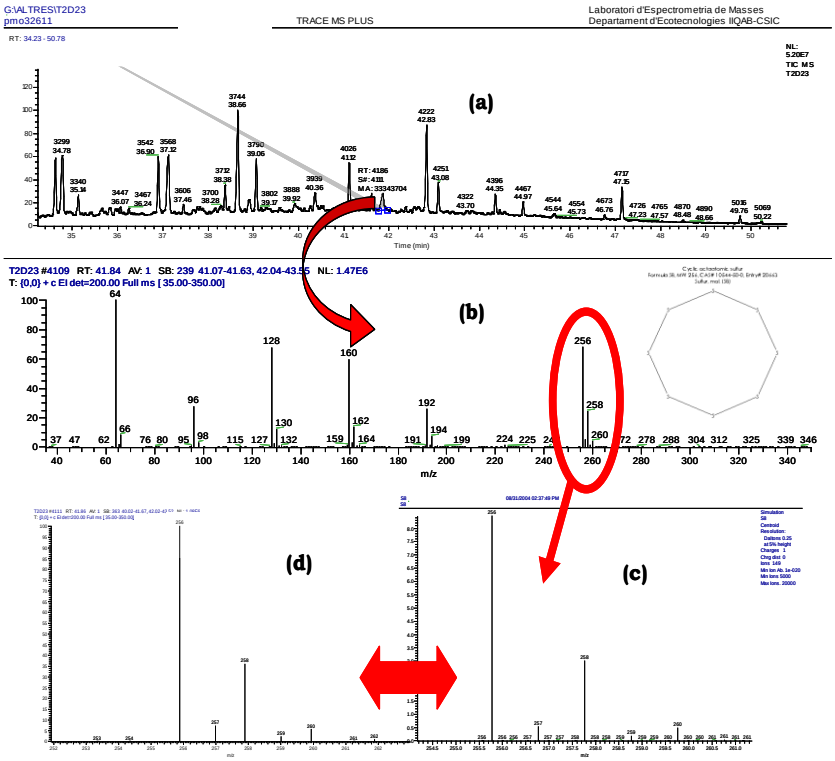


Fig. 4.40 Mostra exposada 72 hores a gasoil (a) Cromatograma TIC GC-MS
(b) Espectre de masses i estructura del S_8
(c) Ampliació de la distribució isotòpica del pic molecular (d) Simulació de la distribució isotòpica

Gasolina

S'analitza una mostra que ve amb la referència "olor a derivat de petroli". L'extracció ha estat realitzada mitjançant CLSA, i s'han identificat els compostos a través dels bancs de dades. S'observa un perfil característic de gasolina[17] on els compostos majoritaris són alquilbenzens, tal i com es mostra en el cromatograma de la *fig. 4.41.* Per detectar els grups d'alquilbenzens s'han enregistrat fragmentogrames amb les seves traces característiques. Tot seguit es mostra la *taula 4.51* amb la quantificació dels hidrocarburs i alquilbenzens presents en la mostra de gasolina.

COMPOST	CONCENTRACIÓ
$C_{14}H_{30}$[(a)]	80 ng/L
$C_{15}H_{32}$[(a)]	12 ng/L
$C_{16}H_{34}$[(a)]	35 ng/L
$C_{17}H_{36}$[(a)]	14 ng/L

$C_{18}H_{38}$[(a)]	19ng/L
$C_{19}H_{40}$[(a)]	7ng/L
$C_{20}H_{42}$[(a)]	6ng/L
$C_{21}H_{44}$[(a)]	3ng/L
Pristà[(a)]	6ng/L
Fità[(a)]	5ng/L
Dialquilbenzens[(b)]	9,53µg/L
Trialquilbenzens[(b)]	6,35µg/L
Tetraaalquilbenzens[(a)]	0,79µg/L

Taula 4.51 Quantificació estimada dels hidrocarburs lineals compresos entre el $C_{14}H_{31}$ i el $C_{21}H_{44}$, els ramificats pristà i fità i els aromàtics alquilbenzens

(a): quantificat respecte el 1-clorododecà
(b): quantificat respecte el 1-clorohexà

En aquesta taula es pot observar que la concentració d'hidrocarburs lineals compresos entre el C_{14} i el C_{21}, i els ramificats pristà i fità, és molt menor que en el gasoil, mentre la concentració d'alquilbenzens ha augmentat un ordre de magnitud.

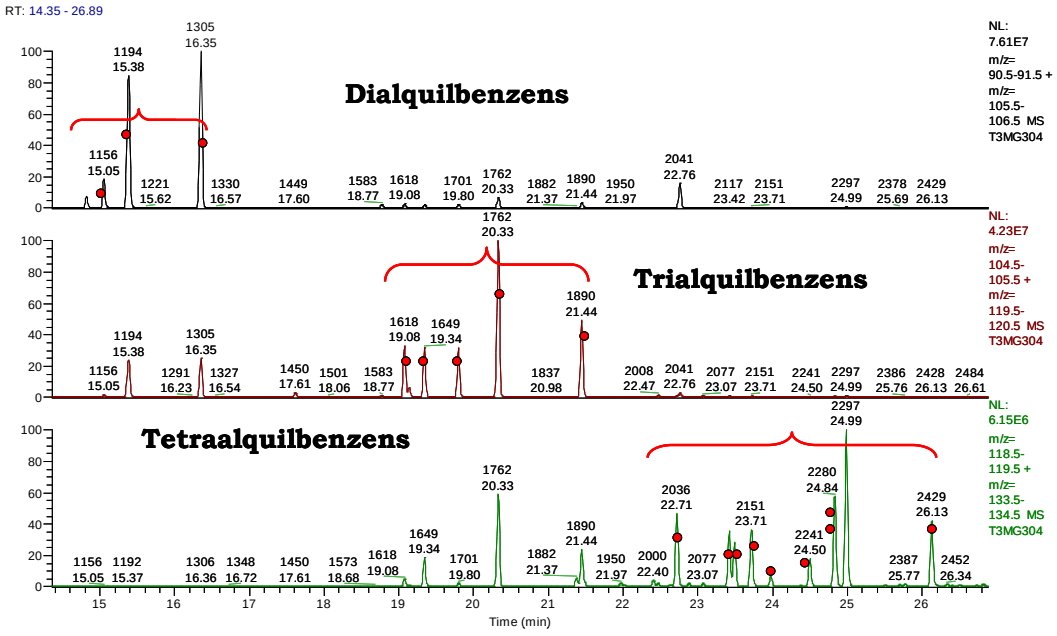


Fig. 4.41 Mostra gasolina: fragmentogrames representatius dels alquilbenzens
(a) Dialquilbenzens (m/z 105, 120)
(b) Trialquilbenzens (m/z 105, 120)
(c) Tetraalquilbenzens (m/z 120, 134)

Comparació de les mostres de gasoil exposades 10 i 72 hores i la mostra de gasolina

En el gràfic de la *figura 4.42* s'ha representat, a mode comparatiu, les concentracions d'hidrocarburs lineals i ramificats de la mostra de 10 hores del Grup 1, la de 72 hores del grup 2 exposades a gasoil i la de gasolina. S'observa que els perfils de gasoil presenten elevades concentracions d'hidrocarburs lineals i ramificats, i concentracions baixes els alquilbenzens, mentre la gasolina té un comportament invers

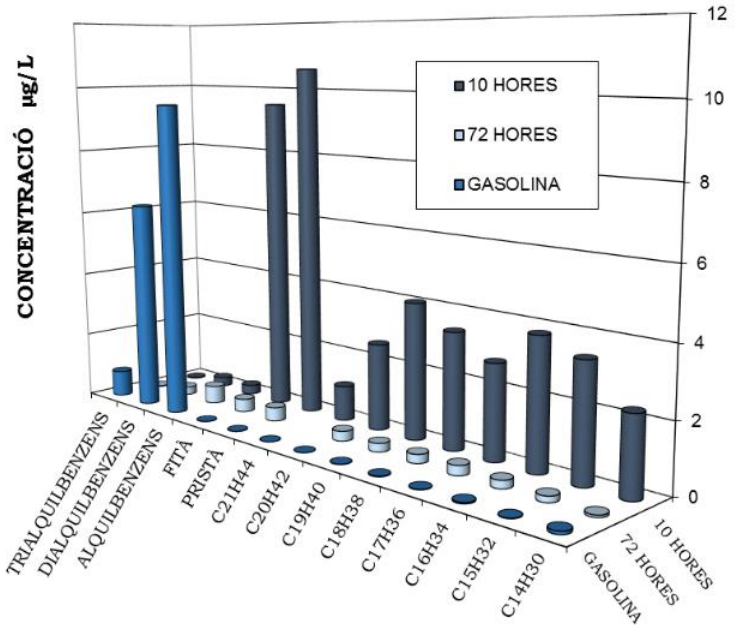


Fig. 4.42 Gràfic en barres comparant les mostres de gasoil i gasolina

Tal com mostren els cromatogrames de les *figures 4.41* i *4.43* i les concentracions d'hidrocarburs calculats en les mostres de gasoil i gasolina reflectides en les *taules 4.50 i*

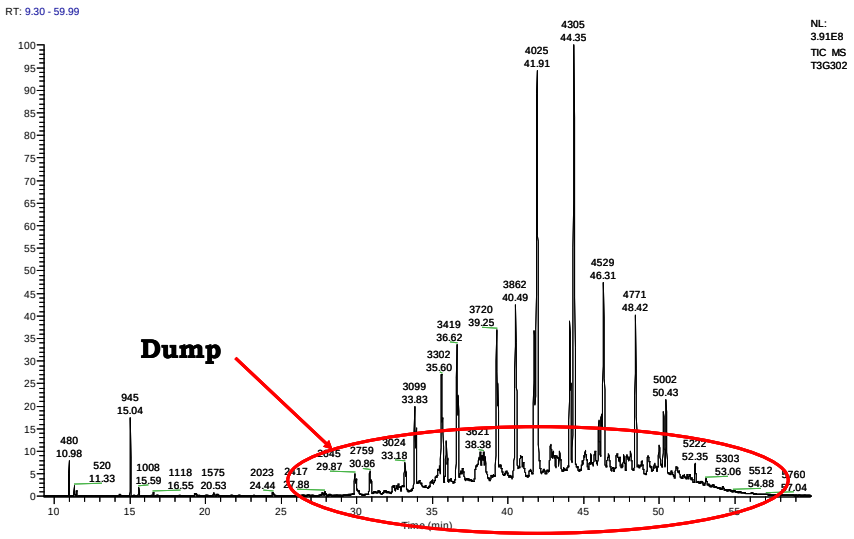


Fig. 4.43 Cromatograma GC/MS de la mostra exposada a gasoil 10 hores

4.51, respectivament, s'aprecia clarament com els components d'aquests derivats de petroli han migrat via difusió de la font contaminant a l'interior de l'ampolla (penetrant majoritàriament pel tap, per tenir una porositat més gran). També es pot apreciar les diferències de perfil cromatogràfic entre cada derivat de petroli. La tècnica de CLSA, a part de ser òptima per a la extracció de compostos volàtils, també proporciona bons resultats per l'extracció de compostos semivolàtils com els hidrocarburs de cadena mitjana, amb recuperacions al voltant del 100%.

b) Lleixiu

S'analitza una mostra d'aigua en un envàs de PET que desprèn una olor intensa, descrita com "desinfectant, lleixiu, net". Es sap que les ampolles han estat emmagatzemades al costat de productes de neteja. S'extreu mitjançant CLSA, s'analitza amb acoblament GC-MS, i s'identifica a través del banc de dades. El compost majoritari identificat és el p-diclorobenzè (*figura 4.44*).

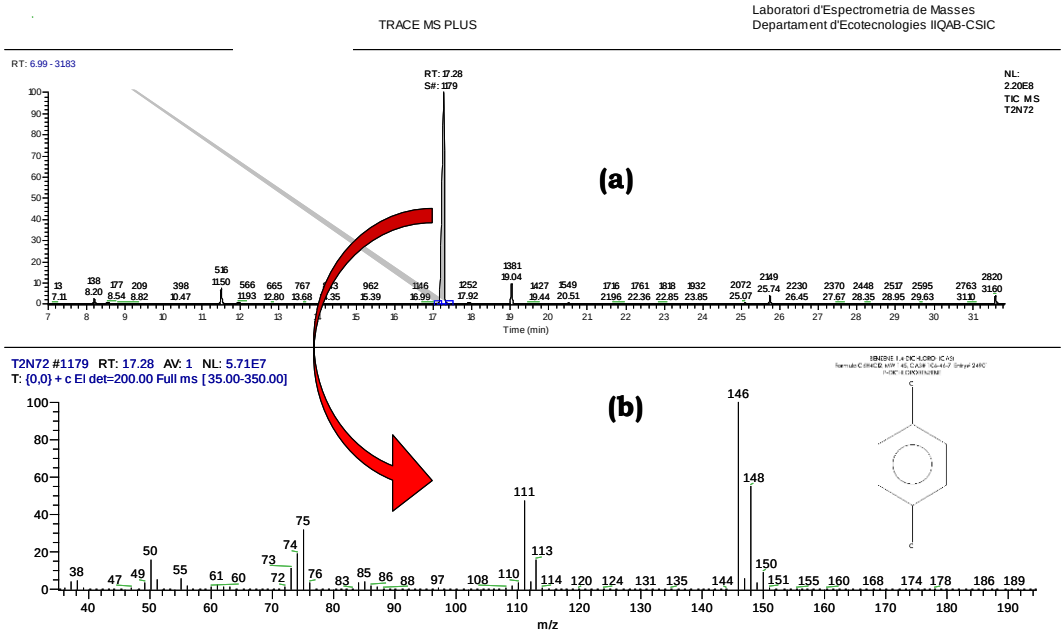


Fig. 4.44 Mostra olor a lleixiu (a) Cromatograma GC-MS (b) Espectre de masses i estructura del p-diclorobenzè

Es va realitzar una quantificació estimada. El resultat es reflecteix en *la taula 4.52*.

COMPOST	Nombre CAS	CONCENTRACIÓ (µg/L)
1,4-diclorobenzè[(a)]	106-46-7	13,58

Taula 4.52 Quantificació de la mostra amb olor a "lleixiu"

(a): quantificat respecte el 1-clorohexà

Cal remarcar l'elevada concentració del 1,4-diclorobenzè trobat tenint en compte que la via d'entrada a l'ampolla ha estat per difusió a través del tap. Per tots es sabut que no és gens estrany emmagatzemar ampolles d'aigües al costat de fonts d'olor intenses com ho són els

productes de neteja, ja sigui en punts de venda com a casa del consumidor, costum que tal i com mostra aquest exemple permet difondre les molècules concentrades en un espai tancat a l'interior de l'aigua.

c) Maduixa

S'analitza una mostra d'aigua en un envàs de PET mitjançant una extracció amb CLSA. L'aigua desprèn una olor intensa, descrita com "dolça, fruita, maduixa", i s'identifica a través del banc de dades. El compost majoritari identificat és l'òxid de llimonè (1,2-epoxi-p-ment-8-è) (*figura 4.45*).

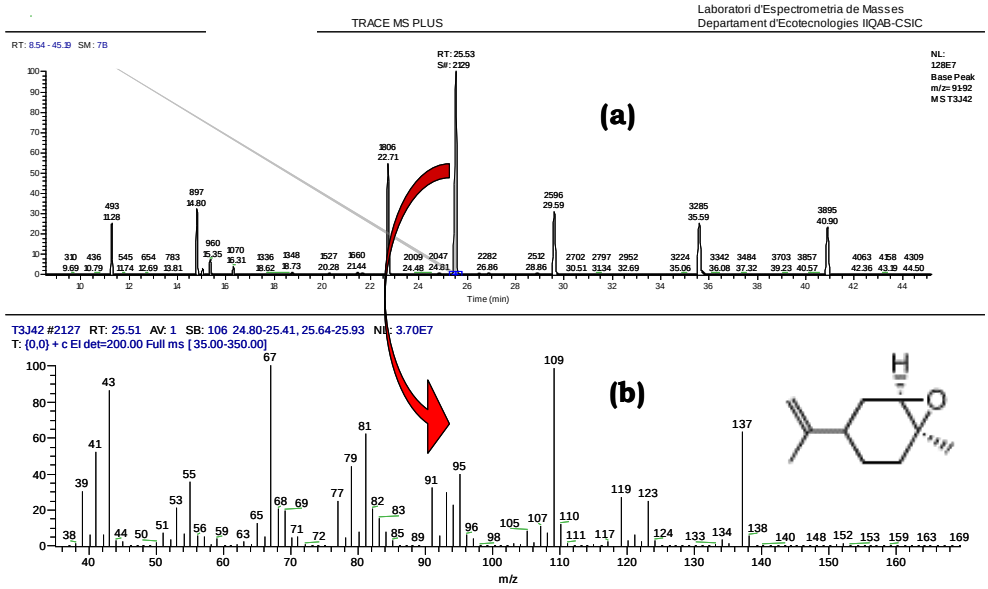


Fig. 4.45 Mostra olor a maduixa (a) Cromatograma GC-MS
(b) Espectre de masses i estructura de l'òxid de llimonè

Es va realitzar una quantificació estimada respecte el patró intern més proper, l'1-clorodecà. El resultat es recull en la *taula 4.53***.**

COMPOST	Nombre CAS	CONCENTRACIÓ (µg/L)
Òxid de llimonè	13837-75-7	3,89

Taula 4.53 Quantificació de la mostra amb olor a maduixa

L'òxid de llimonè és un compost utilitzat freqüentment en la indústria de les fragàncies i es pot trobar en productes de neteja per aportar bona olor. L'elevada concentració quantificada suggereix que l'aigua ha estat emmagatzemada al costat d'un producte que contenia l'òxid de llimonè.

Tant l'assaig provocat per comprovar si el diesel podria penetrar en l'ampolla d'aigua, la reclamació amb olor a gasolina, la mostra on es va trobar diclorobenzè i la mostra de l'òxid de llimonè demostren que els VOCs poden penetrar a l'ampolla i quedar-se retinguts en l'aigua a concentracions de l'ordre de µg/L.

4.3.1.2 Compostos introduïts pel consumidor

Les mostres que es presenten a continuació són producte d'una mala *praxis* del consumidor; però tot sovint, això es descobreix un cop analitzada la mostra, com és en el casos que es mostren a continuació

a) Medicament

Es va rebre una mostra amb gust anòmal i la presència d'una espuma. Es van realitzar analítiques de CLSA on es va detectar quinona-BHT (CAS: 719-22-1) i dm-BHT (CAS: 96-76-4) a concentracions de 2,7 i 5,4 µg/L respectivament. També es va realitzar una extracció líquid-líquid on es va detectar l'hidrocarbur lineal C_{31} a una concentració estimada de 94 µg/L. Però aquest analits no justificaven l'espuma de l'aigua, així que es va realitzar un HPLC-MS/MS i basant-se en els espectres MS/MS obtinguts es va poder identificar el compost atorvastatin (CAS: 134523-00-5), que és principi actiu d'alguns medicaments destinats a la reducció del colesterol (*figura 4.46*). La espuma que presentava l'aigua podria justificar-se per alguns dels excipients que acompanyen a aquest medicaments ja que solen presentar propietats tensioactives.

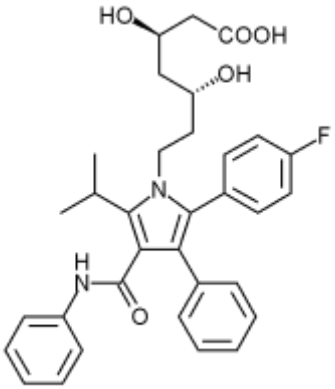


Fig. 4.46 Estructura química del Atorvastatin

b) Anís

S'analitza una mostra d'aigua envasada en PET que desprèn una olor intensa, descrita com "anís". També s'observa la formació de petits cristalls un cop l'aigua s'emmagatzema en la nevera. L'extracció s'ha realitzat mitjançant SPME i la seva analítica s'ha dut a terme amb l'acoblament GC-MS (MD800). La identificació dels compostos s'ha fet a través del banc de dades en mode *forward*, utilitzant les biblioteques NBS i Wiley 6th, amb 64.000 i 223.000 espectres, respectivament.

El compost majoritari detectat és 1-metoxi-4-(1-propenil)-benzè (anetol) (CAS: 104-46-1) i el seu cromatograma es mostra en la *figura 4.47*. El seu llindar d'olor en aire és de 2.3 x 10^{11} molècules /cm^3 [18]. No es disposa de resultats quantitatius.

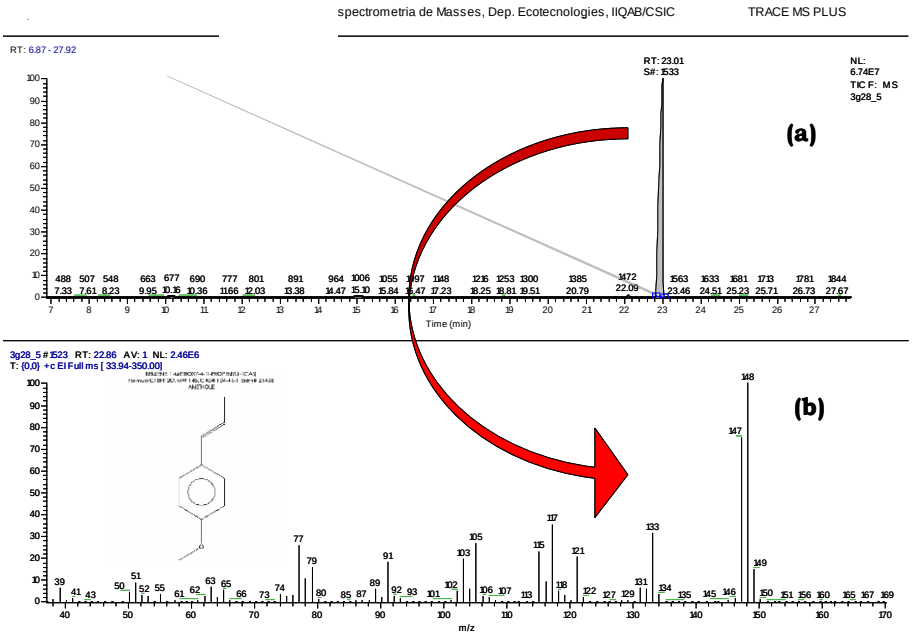


Fig. 4.47 Mostra olor a anís (a) Cromatograma GC-MS (b) Espectre de masses i estructura del anetol

La intensa olor a anís que desprenia la mostra junt amb la quantitat de cristalls observats en l'aigua quan era freda, fan deduir que l'ampolla s'havia reomplert amb alguna beguda que contenia anetol (l'anetol és sòlid a baixes temperatures).

A l'igual que guardar les ampolles al costat de productes que desprenen olor intenses, reomplir les ampolles d'aigua és una mala pràctica que s'ha d'evitar per part del consumidor si vol garantir la qualitat de l'aigua de beguda envasada.

REFERÈNCIES

1. Young, W. F., Horth, H., Crane, R., Ogden, T. & Arnott, M. Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. *Water Res.* **30,** 331–340 (1996).

2. UNEP. *The implications to the Montreal Protocol of the Inclusion of HFCS and PFCS in the Kyoto Protocol.* (1999).

3. Young, W. F., Horth, H., Crane, R., Ogden, T. & Arnott, M. Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. *Water Res.* **30,** 331–340 (1996).

4. Wajon, J. E., Kavanagh, B. V, Rosich, R. S., Alexander, R. & Kagi, R. I. Controlling Swampy Odors in Drinking Water. *AWWA* **80,** 77–83 (1988).

5. BOE. *Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. 7228–7245 (2003).

6. Evonik Degussa. Resins based on ketones and aldehydes, having improved solubility properties and low color numbers. (2010).

7. Grimaldi, S. *et al.* Polymerization in the presence of a beta-substituted nitroxide radical. (1996).

8. EU. Comission regulation (EU) No 10/2011 ofJanuary 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Off. J. Eur. Com.* **1,** 1–45 (2011).

9. Amoore, J. E. & Hautala, E. Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J. Appl. Toxicol.* **3,** 272–290 (1983).

10. BOE. *Real Decreto 118/2003, de 31 de enero, por el que se aprueba la lista de sustancias permitidas para la fabricación de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos y se regulan determinadas condiciones de ensayo.* 5310–5343 (2003).

11. Leffingwell, J. C. Leffingwell & Associates. *http://www.leffingwell.com* (2015).

12. USEPA. *Method 1625: Semivolatile Organic Compounds by Isotope Dilution GCMS*. (1989).

13. Cancho, B., Fabrellas, C., Diaz, A., Ventura, F. & Galceran, M. T. Determination of the Odor Threshold Concentrations Of Iodinated Trihalomethanes in Drinking Water. *J. Agric. Food Chem.* **49,** 1881–1884 (2001).

14. Powell, T. G. & McKirdy, D. M. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature* **243,** 37–39 (1973).

15. Yin, C. & Liu, C. Hydrodesulfurization of cracked naphtha over zeolite-supported Ni-Mo-S catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **273,** 177–184 (2004).

16. Hernández-Beltrán, F., Quintana-Solórzano, R., Sánchez-Valente, J., Pedraza-Archila, F. & Figueras, F. Effect of highly reactive sulfur species on sulfur reduction in cracking gasoline. *Appl. Catal. B Environ.* **42,** 145–154 (2003).

17. Cheng, B., Wang, T., Huang, H., Wang, G. & Simoneit, B. R. T. Ratios of low molecular weight alkylbenzenes (C0–C4) in Chinese crude oils as indicators of maturity and depositional environment. *Org. Geochem.* **88,** 78–90 (2015).

18. Escales, A. Estudi de compostos volàtils orgànics en una estació depuradora d'aigües residuals. (Universitat Politècnica de Catalunya, 2002).

5 RESULATS DESTACABLES

5 RESULTATS DESTACABLES

***Sobre les tècniques d'extracció i anàlisi*:**

- Els resultats obtinguts amb les tècniques d'extracció CLSA i SDE han estat satisfactoris per a la extracció de VOCs i SVOCs respectivament presents en aigua envasada.
- L'anàlisi dels extrets obtinguts amb les tècniques anteriorment citades ha permès la identificació de més de 200 compostos orgànics, la majoria d'ells a concentracions molt baixes, a nivell de ng/L.

Sobre els paràmetres de qualitat:

- S'han estudiat els paràmetres de qualitat per a la geosmina, disulfur de dimetil, trisulfur de dimetil i diselenur de dimetil mitjançant la tècnica d'anàlisi GC-MS. Es conclou que:
    - Els coeficients de correlació per a les rectes de calibrat de cada analit són properes a la unitat per a intervals lineals de 0,2 a 40 ng/L per la geosmina, de 1 a 20 ng/L pels derivats de sofre i de 1 a 27 ng/L pel diselenur de dimetil
    - Els límits de detecció instrumental en mode SIR són:
        - 0,25 pg per la geosmina
        - 1,7 pg pel disulfur de dimetil
        - 2,6 pg pel trislulfur de dimetil
        - 4,1 pg diselenur de dimetil
    - Els límits de quantificació instrumental en mode SIR són:
        - 0,83 pg per la geosmina
        - 5,6 pg pel disulfur de dimetil
        - 8,6 pg pel trislulfur de dimetil
        - 13,7 pg diselenur de dimetil
    - Les precisions a curt i llarg termini són inferiors a 6,4 i 9,7 respectivament per als quatre analits.
    - Els factors de recuperació per la geosmina i trisulfur de dimetil són superiors al 88%, mentre per disulfur de dimetil i diselenur de dimetil són d'aproximadament un 25% per a patrons de 10 ng/L i del 62 i 41% per patrons del 40 ng/L respectivament.

Sobre els compostos identificats susceptibles de generar olors anòmales en aigua envasada:

- S'ha correlacionat una sèrie de compostos (descriptors) amb unes olors específiques:
    - Origen intrínsec:
        - Olor a "terra mullada/florit":
            - 2-metilisoborneol (MIB)
            - geosmina
            - 2-metoxi-3-isopropil(5 o 6)–metilpirazina
            - 2-isobutil-3-metoxipirazina

        - Olor a “podrit”:
            - Derivats de sofre: sulfur de dimetil, disulfur de dimetil, trisulfur de dimetil i tetrasulfur de dimetil.
            - Derivats de seleni: selenur de dimetil i diselenur de dimetil.
- Origen extrínsec:
    - Olor a “derivat de petroli”:
        - Gas-oil: perfil d’hidrocarburs compresos entre C_{12}-C_{20}, pristà i fità.
        - Gasolina: dialquilbenzens, trialquilbenzens i tetraalquilbenzens.

Sobre els materials:

- Els compostos orgànics detectats en mostres anòmales d’aigua envasada en vidre són majoritàriament trihalometans (procedents de processos de neteja), amb concentracions de l’orde de ng/L, molt per sota de les concentracions de l’ordre de µg/L especificades al Reial Decret 140/2003.
- S’han realitzat assajos de migració (10 dies a 40 ºC, tal i com indica el RD 118/2003) en ampolles de PET i taps de PE, on s’han detectat els següents compostos com a majoritaris:
    - Ampolles PET: ftalats, alcohols (octanol i decanol) i aldehids (hexanal i heptanal)
    - Taps PE: Hidrocarburs lineals saturats parells (del C_{10} al C_{16}), on destaquen el dodecà i el tetradecà
- Taps amb olor anòmala presenten elevades concentracions de decà, 2-etil-hexanol i 2-etil-hexanal.
- L’incubació de taps defectuosos amb una elevada concentració de decà genera la presència de nonanal, decanal i 2-decenal.
- En les mostres d’aigua en bidons de policarbonat, els compostos majoritaris detectats són els trihalometans i el clorobenzè, procedents de processos de neteja, amb concentracions de l’orde de ng/L, molt per sota de les concentracions de l’ordre de µg/L especificades al Reial Decret 140/2003.

Sobre la contaminació externa:

- Deixar les ampolles d’aigua al costat d’una olor intensa durant temps prolongat i en condicions adverses (elevada temperatura, mala ventilació) permeten la migració de l’olor a través del tap assolint concentracions en l’aigua de l’ordre de µg/L.

En general, i excepte en compostos d’introducció per contaminació externa, les concentracions dels compostos orgànics en mostres reals d’aigua de beguda, està per sota del µg/L, concentracions que no suposarien cap risc pel consum humà.

6 CONCLUSIONS

6 CONCLUSIONS

- Les tècniques d'extracció de CLSA i SDE s'han aplicat satisfactòriament per a l'extracció de volàtils en l'aigua envasada, sent la primera més adient per als VOCs en l'aigua i al segona per als semi VOCs provinents dels envasos.

- L'optimització de l'analítica GC-MS mitjançant injecció *on-colum* permet la identificació i quantificació de més de 200 compostos orgànics volàtils presents en l'aigua envasada.

- Els paràmetres de qualitat del mètode analític per a la geosmina, el disulfur de dimetil, el trisulfur de dimetil i el diselenur de dimetil són correctes, a l'igual que la seva recuperació amb CLSA.

- S'han pogut relacionar les olors d'origen intrínsec descrites com a "podrit" amb els compostos trobats de derivats de sofre i seleni i per a la olor definida com a "florit/terra mullada" amb el MIB, la geosmina i les pirazines. En l'estudi de les olors d'origen extrínsec s'ha relacionat la olor a "derivats de petroli" amb hidrocarburs lineals i alquilbenzens. Les olors anòmales en relació als materials poden provenir de la migració des de l'envàs de compostos com els plastificants i els hidrocarburs parells saturats,

- Les causes més freqüents per generar olor en l'aigua són:
    - Captació de l'aigua quan la concentració de sulfats i selenits és elevada.
    - Deixar les ampolles d'aigua en llocs humits i mal ventilats.
    - Deixar les ampolles d'aigua al costat d'una font intensa d'olor.
    - Mala fabricació de l'envàs.
    - Incorrecta eliminació dels subproductes de desinfecció utilitzats en els processos de neteja del sistema d'embotellament o de neteja d'envasos reutilitzables.

- La concentració dels analits trobats (a excepció dels provinents de la contaminació externa) és de l'orde de ng/L i no comporten cap risc per la seguretat alimentaria.

7 ANNEXOS

ANNEX A: EQUIPS.

En aquest annex es descriuen les especificacions i característiques tècniques més rellevants dels equips utilitzats durant la realització del present treball.

S'ha treballat amb dos espectròmetres de masses diferents, ambdós amb mode d'ionització electrònica i analitzadors quadripolar. Les característiques tècniques es descriuen a continuació:

Model Trace MS Plus, Thermo Finnigan

Analitzador: quadrupol de molibdè amb prefiltre
Font d'ionització: impacte electrònic
Voltatge d'ionització: 0-75 eV
Detector: fotomultiplicador
Interval de masses de l'analitzador: 2-1023 u.m.a.
Velocitat d'adquisició: 6000 uma/s
Resolució: 2500 a 1000 u.m.a
Sensibilitat: : 50 per a 1 pg/µL de octafluoronaftalè, amb una velocitat d'adquisició de 0,2 s de 200 a 300 uma mesurant m/z 272
Estabilitat: ± 0,1 uma durant 12 hores
Sistema de buit: buit diferencial amb dues bombes turbo moleculars de 70/250 L/s.
Sistema de control i tractament de dades: Xcalibur per a Windows 2000
Banc de dades: Wiley 6th i la NIST02
Temperatura de la línia de transferència màxima: 400 ºC
Rang dinàmic: >10^4

Acoblat a un cromatògraf Thermo Finnigan Trace amb injector mode splits/plitless i on column.

Model MD 800, Fisons, Manchester, Regne Unit

Analitzador: quadrupol (molibdè) amb prefiltre
Font d'ionització: impacte electrònic
Voltatge d'ionització: 0-75 eV
Detector: fotomultiplicador
Interval de masses de l'analitzador: 2-800 uma.
Velocitat d'adquisició:
Resolució: 1500 a 614 uma
Sensibilitat: 10 per a 10 pg/µL de hexaclorobenzè, amb una velocitat d'adquisició de 0,9 s de 50 a 320 uma mesurant m/z 284
Estabilitat: 0,1 amu durant 12 hores
Sistema de buit: bomba turbo de 70 L/s
Sistema de control i tractament de dades: Lab Base 2 sobre DOS.
Banc de dades: Wiley 6th i NIST 98

Acoblat a un cromatògraf GC 8000 Series Fisons.

ANNEX B: PUBLICACIONS DERIVADES DE LA TESI

AUTORS	M.Guadayol, J.Rivera, M.Cortina, J.MªGuadayol, J.Caixach
TÍTOL	*Analysis of VOCs Responsible of Taste and Odour in Drinking Water by CLSA and HRGC/MS*
TIPUS DE PUBLICACIÓ	*Comunicació Pòster*
CONGRÉS	*3rd Scientific Meeting of the Spanish Society of Chromatography and Related Techniques. 3rd Waste Water Cluster European Workshop*
ANY	2003
LLOC	Almeria

AUTORS	Marta Guadayol, Montserrat Cortina, Josep M. Guadayol, Josep Caixach
TÍTOL	*Study of the presence of geosmin in bottled mineral water by CLSA and GC-MS*
RESUM	Les propietats organolèptiques de l'aigua són la única via per la que un consumidor pot valorar la seva qualitat i seguretat De les esmentades propietats, el gust i la olor són les més importants. La geosmina és un dels compostos que ha generat més episodis de gust i olor en l'aigua de beguda aportant una olor descrita com de "terra mullada". En aquest estudi s'han analitzat mostres d'aigua envasada que presentaven aquesta mala olor i s'ha detectat la presencia de la geosmina en concentracions superiors al seu llindar de percepció. Com a mètode d'extracció i concentració de la geosmina s'ha utilitzat el CLSA (*closed loop striping analysis*) i per a la seva detecció i quantificació s'ha utilitzat la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses. S'han descrit nombrosos casos on s'ha detectat la presència de geosmina en aigua, fins i tot en aigua potable, però segons la bibliografia consultada, és el primer cop que es detecta en aigua mineral envasada.
REVISTA	AFINIDAD LXXII, 571, Julio - Septiembre 2015
ESTAT	Acceptat
ANY	2015

AUTORS	Marta Guadayol, Montserrat Cortina, Josep M. Guadayol, Josep Caixach
TÍTOL	*Identification of volatile organic selenide and sulphide compounds in bottled mineral waters by CLSA and GC-MS*
RESUM	Sales of bottled drinking water have shown a large growth during the last two decades due to the general belief that this kind of water is healthier, its flavour is better and its consumption risk is lower than that of tap water. Due to the previous points, consumers are more demanding with bottled mineral water, especially when dealing with its organoleptic properties, like taste and odour. This work studies the compounds that can generate obnoxious smells, and that consumers have described like swampy, rotten eggs, sulphurous, cooked vegetable or cabbage. Closed loop stripping analysis (CLSA) has been used as a preconcentration method for the analysis of off-flavour compounds in water followed by identification and quantification by means of GC-MS. Several bottled water with the aforementioned smells showed the presence of volatile dimethyl selenides and dimethyl sulphides, whose concentrations ranged, respectively, from 4 to 20 ng/L and from 1 to 63 ng/L. The low odour threshold concentrations (OTCs) of both organic selenide and sulphide derivatives prove that several objectionable odours in bottled waters arise from them. Microbial loads inherent to water sources, along with some critical conditions in water processing, could contribute to the formation of these compounds. There are few studies about volatile organic compounds in bottled drinking water and, at the best of our knowledge, this is the first study reporting the presence of dimethyl selenides and dimethyl sulphides causing odour problems in bottled waters.
REVISTA	Water Research
ESTAT	*Under review*
ANY	2015