



## CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA

Mireia Aragon Guiol

Dipòsit Legal: T.77-2014

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

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

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

# CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA

Mireia M. Aragón Guiol

TESI DOCTORAL

dirigida pel Dr. Francesc Borrull i Ballarín  
i la Dra. Rosa Maria Marcé i Recasens

Departament de Química Analítica i Química Orgànica



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona  
2013

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014



**UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI**

Departament de Química Analítica  
i Química Orgànica

El Dr. FRANCESC BORRULL i BALLARÍN, Catedràtic del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili, i

La Dra. ROSA MARIA MARCÉ i RECASENS, Catedràtica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili,

FEM CONSTAR:

Que la present Tesi Doctoral, que porta per títol: "CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA", presentada per MIREIA MONTSERRAT ARAGÓN GUIOL per optar al grau de Doctora per la Universitat Rovira i Virgili, ha estat realitzada sota la nostra direcció a l'Àrea de Química Analítica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica d'aquesta universitat, i que tots els resultats presentats són fruit d'experiències realitzades per l'esmentada doctoranda.

I, per a que consti, expedim aquest certificat a Tarragona, 22 de juliol de 2013.

Dr. Francesc Borrull i Ballarín

Dra. Rosa Maria Marcé i Recasens

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

*Arribat aquest punt, em sorprenc per allò que he aconseguit i que no hagués imaginat mai que podria aconseguir, i això no hauria estat possible sense la confiança que van dipositar en mi els meus directors de tesi. De manera que, en primer lloc m'agradaria donar-li les gràcies a en Dr. Francesc Borrull i la Dra. Rosa Maria Marcé. Gràcies per donar-me l'oportunitat de formar part del vostre grup de recerca i, gràcies per la dedicació, els consells i el suport donat durant aquesta etapa.*

*Vull agrair també l'atenció de les Dres. Carme Aguilar, Eva Pocurull, Marta Calull, Núria Fontanals i Sandra Peñalver i al personal del Departament: Avelina, Eulàlia, Dúnia, Olga, Tere i Jaume per formar part del dia a dia viscut.*

*M'agradaria fer un especial agraïment a la Rosa Maria i a l'Eva per l'experiència viscuda al congrés d'Itàlia, l'oportunitat d'anar-hi, per tots els moments compartits, per la ruta en cotxe i per ensenyar-me "tots aquells paisatges tant bonics"! Gràcies, no ho oblidaré.*

*Durant aquests anys he compartit molts moments amb diferents companys, entre els quals voldria donar-los-hi les gràcies pel suport i els bons moments viscuts. Gràcies Alejandro, Antonio, Cristian, Daniela, Igor, Irene, Jordi, Maarten Fokker, Marta Palomo, Montse, Núria G, Núria M, Noelia, Sílvia E, Sílvia M i Tatiana. Vull donar el meu especial agraïment a la Laura, la meva companya de "gasos", amb la qual he compartit diferents experiències i més d'un problema amb els equips, i a la Marta Pedrouzo, gràcies pels ànims que sempre m'has donat i per animar-me a fer-ho possible.*

*Gràcies als meus amics, els que ja hi eren i que els duc al cor, a les "kukis", per la seva alegria i ajuda, en Tavi, pel seu recolzament continu, l'Enric pels darrers moments viscuts i l'Albert, ja que un simple "Gràcies" mai serà suficient per expressar-te el meu agraïment...i també als amics que he fet durant aquest camí, entre els quals vull donar-li un especial agraïment a la Dominika, la Paula, l'Ale i el Victor pels moments compartits més enllà del laboratori, el recolzament que m'heu donat i l'amistat compartida. També li vull donar les gràcies a la Mireia, pels ànims i suport, a en Toni, per aquelles xerrades a la matinada i els ànims. A la Judith i en Daniel per les estones compartides, els bons moments i els consells donats i l'Alejandro, que tot i la distància, sempre trobes un moment per animar-me. Gràcies de tot cor.*

*M'agradaria donar un especial agraïment al Port de Tarragona per haver fet possible aquest estudi. Gràcies a les persones que m'han acompanyat dia a dia; a en Joan Basora, en Gabriel Mas, en Carles Segura, la Montse Carreño, l'Albert González, la Montse Lleixà i en Josep Manel Itarte (per fer-me d'escala i acompanyar-me als mostrejos!) i en especial, vull donar-los-hi el meu sincer agraïment a en Peco, la Paloma, la Marta i la Cristina, gràcies per tots aquells moments compartits i els ànims que m'heu donat al llarg d'aquests anys i sobretot a l'Araceli, per haver estat en tot moment disposada a ajudar-me i animar-me, Gràcies! També voldria fer un especial agraïment a en Ferran Aguilar, l'autor de la foto portada.*

*Gràcies també als companys de "Sanitat" i en especial a l'Anna, per l'última etapa viscuda amb el darrer article i per haver-me ajudat a fer-lo possible. Gràcies!*

*Gràcies de tot cor a la meua família (l'àvia Rosa, "el tio agua", la Lina, la Beth, en Pablo, l'Edu, en Ricky, els més "petitons",...) per creure en mi i donar-me ànims, i en especial, a la meua germana, per confiar en mi en tot moment, sempre estaré al teu costat.*

*Gràcies als meus pares, sense els quals no hauria arribat mai on sóc. Ells són i seran sempre la raó per la qual jo creixi i intenti superar-me. Gràcies per confiar en mi, recolzar-me i animar-me. Sempre us estaré agraïda i us duré al cor.*

*Gràcies Pol, per tot allò que m'has ensenyat, per ajudar-me, per tots els moments viscuts, per confiar en mi i per haver format part d'aquest camí. No ho oblidaré. Et desitjo de tot cor el millor. Sempre t'estaré agraïda.*

*I a tu, que m'has vist créixer, que saps tot i més de mi, que m'has vist iniciar-me en aquest camí i has estat al meu costat sempre, m'has aconsellat, m'has tranquil·litzat, m'has animat i has cregut en mi...(al final em donaràs la "colleja" o no?)... gràcies per la teua amistat, la teua companyia, la teua estima i tot allò que m'aportes com a persona. Gràcies de tot cor.*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

*Als meus pares*



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

## ÍNDEX

<b>1. INTRODUCCIÓ</b> .....	1
<b>1.1. El Port de Tarragona</b> .....	5
<b>1.2. Contaminats atmosfèrics</b> .....	19
1.2.1. Contaminants majoritaris .....	24
1.2.2. Compostos orgànics volàtils .....	34
1.2.3. Hidrocarburs aromàtics policíclics .....	39
1.2.4. Èsters de l'àcid ftàlic .....	45
1.2.5. Èsters de l'àcid fosfòric .....	49
1.2.6. N-nitrosamines i nicotina .....	51
<b>1.3. Determinació de contaminants atmosfèrics</b> .....	57
1.3.1. Tècniques de mostreig .....	62
1.3.2. Tècniques d'anàlisi .....	75
<b>1.4. Bibliografia</b> .....	89
<b>2. OBJECTIUS</b> .....	105
<b>3. PART EXPERIMENTAL, RESULTATS I DISCUSSIÓ</b> .....	109
<b>3.1. Determinació de contaminants majoritaris</b> .....	113
3.1.1. Introducció .....	115
3.1.2. Part experimental .....	116
3.1.3. Resultats i discussió .....	118
<b>3.2. Determinació de compostos orgànics volàtils</b> .....	133
3.2.1. Introducció .....	135
3.2.2. Part experimental .....	136
3.2.3. Resultats i discussió .....	139

<b>3.3.</b>	<b>Determinació d'hidrocarburs aromàtics policíclics.....</b>	<b>151</b>
3.3.1.	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter. Characterisation and risk assessment in harbour area .....</i>	<i>157</i>
3.3.2.	Discussió de resultats .....	175
<b>3.4.</b>	<b>Determinació d'èsters dels àcids ftàlic i fosfòric .....</b>	<b>181</b>
3.4.1.	<i>Determination of phthalate and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry .....</i>	<i>187</i>
3.4.2.	<i>Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method to determine phthalate and organophosphate esters from harbour air samples .....</i>	<i>205</i>
3.4.3.	Discussió de resultats .....	225
<b>3.5.</b>	<b>Determinació de N-nitrosamines i nicotina.....</b>	<b>231</b>
3.5.1.	<i>Determination of N-nitrosamines and nicotine in air particulate matter from harbour samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry .....</i>	<i>237</i>
3.5.2.	Discussió de resultats .....	255
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>261</b>
<b>Annex I.</b>	<b>Abreviacions.....</b>	<b>265</b>
<b>Annex II.</b>	<b>Publicacions .....</b>	<b>271</b>

## **1. INTRODUCCIÓ**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

La contaminació atmosfèrica és un dels principals problemes de l'actualitat, la qual està directament relacionada amb les activitats econòmiques i socials que es desenvolupen a l'entorn. Es troben diverses fonts d'emissió de substàncies nocives per a les diferents formes de vida, i entre aquestes fonts es troben els mitjans de transport, la indústria, les activitats portuàries, entre d'altres. L'elevat nombre de fonts d'emissió de contaminants atmosfèrics ha anat incrementant l'interès en controlar la seva presència a l'atmosfera i els efectes que poden causar. Així doncs, a partir dels estudis que s'han anat desenvolupant, cada vegada es disposa de més coneixement sobre la importància de controlar i regular els nivells de contaminació als quals s'està sotmès [1].

És conegut que una gran part de la població d'Europa viu en ciutats on la presència de diversos contaminants atmosfèrics és elevada i que són els responsables de la baixa qualitat de l'aire [2]. No obstant, una gran contribució d'aquest empobriment de la qualitat de l'aire es troba com a conseqüència de les emissions de la matèria particulada (PM), tot i que cal destacar que la presència de contaminants com els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), els compostos orgànics volàtils (VOCs), els òxids de nitrogen ( $\text{NO}_x$ ), entre d'altres, en la majoria de casos procedents dels processos de combustió i del trànsit rodat, presenten un greu problema per a la salut [3-6].

Per tant, la contaminació atmosfèrica a Europa ha esdevingut un problema local, regional i transfronterer provocat per la presència de determinats contaminants, els quals poden ser emesos directament o bé formats a través de reaccions químiques proporcionant per tant, efectes negatius per a les diverses formes de vida. Cada contaminant atmosfèric produeix uns determinants efectes relacionats també amb les concentracions en les quals es troben o bé amb el temps d'exposició al qual s'està sotmès [2].

Tenint en compte els efectes que pot arribar a provocar la presència de determinats contaminants atmosfèrics i la preocupació per tal de controlar les emissions de caràcter antropogènic que es produeixen, s'han anat desenvolupant programes i models per tal d'avaluar i controlar els nivells en què es troben els diversos contaminants majoritaris. Cal destacar que la presència del material particulat procedent del tràfic de mercaderies, com seria el cas dels serveis portuaris, representa també una de les possibles fonts d'emissió de contaminants

atmosfèrics degut a les constants activitats que s'hi desenvolupen i el trànsit rodat i marítim [7].

Com és conegut, els diversos ports engloben un seguit d'activitats industrials, tràfic de diverses mercaderies (sòlides i líquides), constants càrregues i descàrregues de material particulat procedents de diversos països, que són en gran part les responsables d'elevat el nombre de determinats contaminants a l'atmosfera que poden afectar a la població veïna. D'aquesta manera, diversos ports han integrat sistemes de control de les emissions procedents de les activitats que desenvolupen per tal de no provocar excedències en els nivells de les concentracions dels compostos emesos i per tant, complir les Directives Europees establertes en matèria d'emissions a l'atmosfera [8-10].

D'aquesta preocupació sorgeix la present Tesi Doctoral, fruit d'un projecte de col·laboració entre l'Autoritat Portuària de Tarragona (APT) i la Universitat Rovira i Virgili (URV), per tal d'avaluar i controlar la qualitat de l'aire del Port de Tarragona i la incidència que les emissions procedents de les activitats del port poden tenir sobre la població.

Alguns d'aquests contaminants atmosfèrics es troben regulats segons la Directiva Europea 2008/50/CE relativa a la qualitat de l'aire, com són l'O<sub>3</sub>, el benzè, els òxids de nitrogen (NO<sub>x</sub>), el monòxid de carboni (CO), les partícules en suspensió (PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub>), entre d'altres. Tot i que també es troben presents a l'atmosfera diversos grups de contaminants atmosfèrics que no es troben regulats a l'aire, però que comporten efectes perjudicials per a la salut, alguns dels quals són estudiats a la present Tesi Doctoral.

## **1.1 El Port de Tarragona**



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

En els darrers anys s'ha produït un gran desenvolupament industrial i comercial que ha afavorit el creixement econòmic i social de la ciutat de Tarragona. L'avenç del nucli portuari s'ha situat com a fet capdavanter per aquest creixement, situant a l'Autoritat Portuària de Tarragona (APT) com una de les entitats més consolidada en diversos àmbits, entre els quals es troba el mediambiental. A continuació es presenta una breu història del Port de Tarragona, el seu creixement al llarg del temps, la importància que aquest ha representat i representa a la ciutat de Tarragona, les activitats que s'hi desenvolupen així com, la influència que aquestes poden tenir davant la població i la implicació de caire mediambiental que presenta.

El Port de Tarragona recull més de dos mil anys d'història que han anat forjant el recorregut d'aquest, la seva importància dins de la ciutat i el moment actual en què es troba.

Seguint el fil històric, els mateixos romans ja van realitzar els seus primers projectes del que seria el Port de Tarragona. A mesura que les necessitats de la població anaven creixent, les instal·lacions portuàries havien d'experimentar canvis i evolucionar, convertint aquell port romà, que es pensava que només serviria pel desembarcament de l'exèrcit, en un port comercial i també, en un dels més importants de l'Imperi.

La ciutat de Tarragona al segle XII començà a interessar-se per oferir un port en bones condicions i alhora beneficiar-se de les transaccions comercials derivades d'aquella activitat. Durant aquesta època, la monarquia va concedir alguns privilegis destinats a salvaguardar i a protegir l'intercanvi de mercaderies del Port de Tarragona amb franquícies de drets de duana, ja que la vigència d'una zona portuària era el reflex de la continuïtat d'una activitat econòmica i d'unes relacions alienes a la situació del moment. Així, al 1484, el rei Ferran el Catòlic autoritzà l'habilitació definitiva del port amb la construcció d'un dic d'obra. Per això, s'instaurà una junta formada per les forces vives de la ciutat, un prelat, representants del municipi i del capítol de la catedral. Les obres es finançaren amb el cobrament de drets sobre determinats productes com la carn, el pa i el vi a tots els pobles del Camp de Tarragona. L'oposició d'alguns pobles a pagar aquest import desvià temporalment el comerç cap a Salou, port d'origen natural que era utilitzat des de feia temps pels comerciants de Reus i voltants. La mort del rei, l'epidèmia de pesta que assolà les comarques tarragonines, les

guerres internacionals i l'augment de la pirateria van afectar negativament el port de Salou, i a la vegada afavorir la represa de les obres del moll tarragoní fins que la Guerra del segadors l'any 1652 paralitzà novament el comerç que fou reconduït altre cop cap a Salou. Finalment, l'empenta per a la rehabilitació del moll es produí quan Tarragona, arran del Decret de Nova Planta, va ser anomenada cap del Corregiment. Aquest fet li donà les forces suficients per aconseguir els favors reials per a les obres portuàries. A les darreries del segle XVIII, i amb les demandes i inquietuds de la societat, una nova societat marcada per la revolució industrial, pel ferrocarril, per l'elevat ús de les màquines i comercialment marcada pel transport de mercaderies i per la liberalització del comerç a ultramar, va promoure el pensament respecte a que un nou port s'havia de construir.

De manera que l'any 1790 es van inaugurar oficialment les obres de reconstrucció del Port de Tarragona i es va nomenar la primera Junta Protectora de les Obres del port per tal de gestionar-les. La direcció anà a càrrec de l'enginyer Joan Ruiz d'Apodaca. Al 1799, Apodaca va ser substituït per Joan Smith (brigadier de la Reial Armada), el qual redactà un nou projecte que ampliava i preveia la construcció d'un dic de 1337 metres de llargada. Smith redactà el projecte de la Nova Població de la Marina, el qual configurà la urbanització de la part baixa de la ciutat. Més endavant, la implantació del ferrocarril va comportar, per una banda, la construcció de noves línies però per altra, va ser un gran obstacle per als veïns del port, ja que aquesta nova construcció suposava una ocupació més àmplia de la zona que juntament amb la primera expropiació per part del Ministeri de Foment, va obligar als pescadors a traslladar-se extramurs de la ciutat.

A l'any 1853 va sorgir una legislació sobre les noves construccions respecte a l'edificació de les barraques que va fer pensar que hi havia un cert interès en la formació del barri de la part baixa i també sobre la creació del moll de Costa. Deu anys més tard, i donada l'ordre de l'enderrocament de les antigues barraques de la platja, aquelles persones afectades van necessitar un lloc per viure, de tal manera que començaren a sol·licitar un altre espai dins del moll. D'aquesta manera va sorgir el barri del Serrallo, fent referència a un lloc tancat o delimitat en aquest cas pel mar, pel riu Francolí i per les línies fèrries de Reus i València. Però no va ser fins a l'any 1869, quan es va crear una nova Junta

d'Obres del Port de Tarragona formada per representants de la Junta Provincial d'Agricultura, Indústria i Comerç de l'Ajuntament i de la Diputació, quan la situació es va normalitzar i van tenir lloc els avenços més importants que contribuïren al fet que el port, poc a poc, assolís la fisonomia actual.

Un dels objectius de la formació del barri del Serrallo va ser l'eixamplament de la ciutat, però cal dir que aquell nou barri va fer possible també la construcció de noves edificacions per a magatzems, per operacions comercials i per allotjar a la població que gràcies a l'augment del comerç i el tràfic mercantil, estava augmentant. A la figura 1 es mostra una imatge del barri del Serrallo amb les barques varades i el pòsit de pescadors a l'any 1934 [11].



**Figura 1.** Imatge del barri del Serrallo a l'any 1934.

En aquella època l'exportació va patir una davallada com a conseqüència dels anys de la Guerra Civil (1936-1939) i això va provocar que productes com l'oli i els fruits secs haguessin de buscar una sortida cap al mercat interior i el vi només pogués ser exportat a Alemanya, Suècia, Suïssa o al Marroc. El cabotatge per tant, només es mantenia gràcies a les descàrregues de carbó per al ferrocarril, la sal, el sofre i el blat.

Durant els anys següents, les obres del Port de Tarragona foren controlades per diverses entitats entre les quals figuraven el Ministeri de Foment, la Junta Protectora, el Govern Civil i la Diputació.

Cap a mitjans del segle XX, l'economia espanyola va començar a millorar, ja que va ser aleshores quan es van establir de nou els contactes comercials de caire internacional. Gràcies a la intervenció de l'Ajuntament, es van anar adquirint terrenys antigament agrícoles per a convertir-los en sòls industrials. L'evolució del transport de productes que va experimentar el Port de Tarragona va estar directament relacionada amb la industrialització del territori i dels avenços tecnològics en la construcció naval, ja que es van construir vaixells segons el tipus de transport al qual estaven destinats com són ara els vaixells contenidors, de càrrega a granel, petrolers, frigorífics, de càrrega horitzontal o de passatgers.

A més a més, la implantació de la indústria petroquímica va propiciar que el Port de Tarragona se situés com el primer port en la manipulació de productes agroalimentaris, en moguts per ferrocarril i el segon en productes líquids. Es van convertir terrenys antigament agrícoles en terrenys de caire industrial, afavorint per tant, l'economia del moment. Gràcies també a les instal·lacions químiques i petroquímiques cada vegada es movien més tones de mercaderies, arribant a l'any 1965 a les 2.246.800 tones, essent al voltant de les 50.000 tones de tipus petroler.

Així doncs, fins a la dècada dels anys 70 del segle XX, el Port de Tarragona només es dedicava a la manipulació de productes agroalimentaris, ja que disposava d'unes línies de tràfics relativament baixes i d'unes instal·lacions reduïdes. A partir dels anys noranta, el Port de Tarragona experimentà un canvi en el qual passà a especialitzar-se en el moviment de mercaderies líquides i sòlides. Va ser aleshores, quan les tones de productes mogudes es dispararen superant els 20 milions, fet que va potenciar que el Port de Tarragona es convertís en un dels cinc ports més importants del sistema portuari de l'Estat Espanyol. La figura 2 mostra una imatge aèria del Port de Tarragona durant la dècada dels anys 70.

Aquests fets junt amb l'entrada a la Unió Europea, l'increment del consum intern, la construcció d'infraestructures, la globalització de l'economia, l'aparició de noves tecnologies, entre d'altres, van afavorir el creixement del Port de Tarragona i per tant, el seu continu desenvolupament [12].



Figura 2. Imatge aèria del Port de Tarragona a l'any 1975.

## Desenvolupament i evolució

D'acord amb aquests nous reptes i ja entrat al segle XXI, la Comissió de la Unió Europea apostà per integrar el sistema portuari a la xarxa transeuropea de transports pel Mediterrani, aconseguint consolidar al Port de Tarragona com un centre de gran importància per a l'economia de Catalunya. D'aquesta manera cadascun dels fets anteriorment anomenats ha influenciat molt positivament el gran desenvolupament del Port de Tarragona fins al segle XXI. De les inversions més importants que va realitzar el Port de Tarragona en els darrers anys es troba la construcció del moll d'Andalusia, una terminal portuària de 34 hectàrees de superfície, destinada al dipòsit de contenidors i apta per a la realització de tràfics alimentaris. També es va construir una nova terminal de vehicles al costat del contradic juntament amb una esplanada de 38 hectàrees, on es duen a terme diverses operacions de muntatge i preparació de vehicles importats que són distribuïts al sud d'Europa. També es va ampliar el moll d'Aragó, el qual consta de 33 hectàrees i 1200 metres de línia d'atraca, especialment destinat als granel·ls sòlids.

A continuació es mostra una taula (taula 1) en la qual es recullen les dades físiques del Port de Tarragona a l'actualitat.

**Taula 1.** Dades físiques del Port de Tarragona [13].

Canal d'entrada	450 m
Àrea de molls	433 ha
Longitud de calats	9-20 m
Línia d'atracada	15 km
	1.749.250 m <sup>2</sup> (cobertes)
Dipòsit d'àrees	398.099 m <sup>2</sup> (descobertes)

Així doncs, al Port de Tarragona hi destaquen dotze molls i dos pantalans, els quals es caracteritzen per la contínua activitat que desenvolupen així com els diferents tipus de mercaderies que gestionen, dintre dels quals es poden trobar sòlids energètics, alimentaris, siderúrgics, pasta de paper, vehicles, pesca, líquids petrolífers i químics, entre d'altres. A la taula 2 es mostra una classificació dels diversos molls/pantalans amb el tipus de mercaderies i productes que es troben distribuïts d'acord amb la fisonomia actual del Port de Tarragona (figura 3).

**Taula 2.** Classificació dels diversos molls/pantalans del Port de Tarragona en funció de la mercaderia especialitzada [13].

Moll/Pantalà	Tipus de mercaderia	Específics
Moll de Catalunya	Sòlids	Energètics (carbó)
Moll d' Aragó	Sòlids	Agroalimentaris i mercaderia general
Moll de Pescadors	Pesca	
Moll de Reus	Sòlids	Fruita
Moll de Rioja	Sòlids	Fruita
Moll de Castella	Sòlids	Mercaderia general
Moll de la Química	Líquids	Petrolífers i químics
Moll d' Andalusia	Sòlids	Productes en contenidors i vehicles
Moll de Cantàbria	Sòlids	Vehicles
Moll de Galícia	Sòlids	Siderúrgics, paper, vehicles
Pantalà d'Asesa	Líquids	Petrolífers
Pantalà de Repsol	Líquids	Petrolífers

Així doncs, les accions comercials del Port de Tarragona se centren a establir i reforçar els llaços amb les àrees geogràfiques on es localitzen els grans centres productius com ara l'Extrem Orient, l'Europa de l'Est i l'Amèrica del Sud.

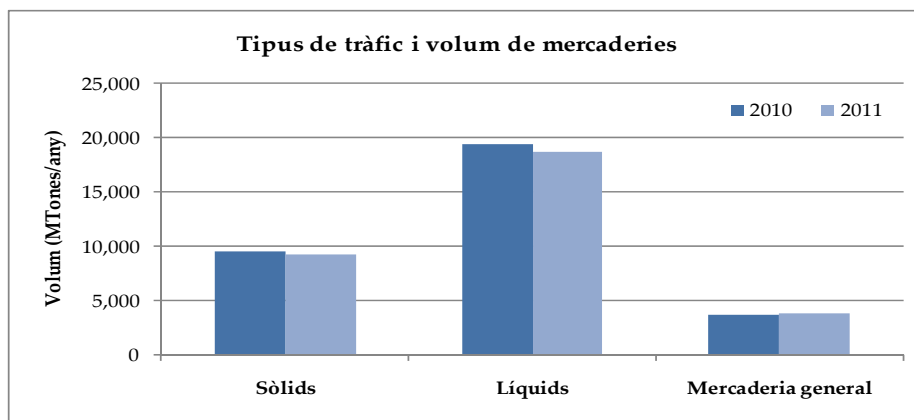
Per una banda, es troba una xarxa ferroviària de 35 km, la qual possibilita l'arribada del tren a tots els molls i esplanades del Port de Tarragona amb la intenció de consolidar-se com la porta d'entrada i sortida de mercaderies del sud d'Europa. El Port de Tarragona compta també amb línies regulars i serveis que el connecten arreu, tant per càrrega rodada i de contenidors com per la mercaderia general. Per altra banda, cal destacar la construcció del pont mòbil que uneix els molls de Lleida i Reus, fet que ha permès mantenir una major fluïdesa al nucli urbà del Serrallo, connectant els molls de Llevant amb l'accés a l'Eix. Els diversos accessos existents i la diversificació de l'activitat portuària va donar com a resultat un increment de les mercaderies de tipus sòlid i líquid manipulades i transportades durant els següents anys [13].



**Figura 3.** Imatge aèria del Port de Tarragona de l'any 2012.

Gràcies a totes aquestes possibles connexions, el Port de Tarragona ha esdevingut un port capdavanter a la Mediterrània, amb un volum de mercaderies durant l'any 2012 que supera els 33 milions de tones i amb una densitat de tràfic rodad que es troba per sobre dels 57.000 vehicles i gairebé 3.000 moviments de vaixells. A la figura 4 es mostra un gràfic comparatiu que reflexa el volum (milers de tones) de cada tipus de mercaderies mogudes durant els anys 2010 i 2011 [13].





**Figura 4.** Gràfic comparatiu 2010/2011 pel que fa al tipus de tràfic i el volum total [13]

### L'Autoritat Portuària de Tarragona (APT)

A partir de la Llei de ports de l'Estat 27/1992 promulgada a l'any 1992, es va definir el que ara rep el nom d'Autoritat Portuària de Tarragona (APT), amb l'objectiu d'oferir i garantir que totes les accions comercials i compromisos es donin a terme. D'acord amb la llei establerta, es van marcar un seguit d'objectius entre els quals hi destacaven que s'havia de promoure l'autosuficiència econòmica del sector portuari i que aquest havia d'implantar-se al territori. Amb aquests objectius establerts s'havia de generar un Pla d'Empresa de vigència quadriennal per tal de garantir un control i seguiment de les directrius del marc estratègic de tot el sistema portuari estatal. S'havia de seguir un Procediment Intern de Control per tal d'aconseguir els objectius definits, una Comissió Interministerial Portuària (COMINPORT) per a garantir la correcta coordinació dels organismes públics que intervinguessin en l'àmbit portuari, s'havien d'implantar plans de qualitat del servei respecte al client i la mercaderia, havien de desenvolupar-se noves eines informatitzades per tal de millorar el sistema i s'havia d'incloure un sistema de transmissió de documents per via electrònica per tal de poder dur a terme els transports de mercaderies i serveis.

A l'actualitat, el Port de Tarragona compta amb un sistema de gestió de la qualitat, el qual se centra en fixar les directrius per aconseguir uns reptes de futur a curt i mig termini. Aquest sistema de gestió de la qualitat segueix les directrius de la Norma ISO 9001:2008, la qual ha estat certificada per al procés de negoci d'escala del vaixell i de la mercaderia, de tal manera que al 2012

L'Autoritat Portuària de Tarragona ha aconseguit ser una entitat acreditada per ENAC. Cal destacar també, que el Port de Tarragona va estar treballant durant el 2011 d'acord amb un sistema de gestió ambiental, conforme amb la Norma UNE-EN ISO 14001, la qual va ser certificada a l'any 2012.

Per tant, l'Autoritat Portuària de Tarragona (APT) està compromesa amb tres vessants importants de caire econòmic, social i mediambiental. D'aquesta manera, s'estableixen i es fixen uns objectius i compromisos per tal de satisfer i complir amb les demandes de cadascuna de les vessants abans esmentades. Per una banda, cal destacar l'expansió de la indústria, amb importants inversions de la iniciativa privada, el desenvolupament de l'aeroport de Reus i els nous accessos que s'han establert al mateix port des de l'any 2000. Tanmateix, el desenvolupament urbanístic d'aquesta zona ha contribuït a reforçar la zona portuària juntament amb el creixent turisme que cada any arriba a la costa catalana. Finalment, els serveis i el comerç, un sector que amb força, cada vegada aconsegueixen més que el Port de Tarragona sigui un port competent al sector.

La inauguració del Museu del Port a l'any 2000 va significar la culminació de l'estructura cultural del Port de Tarragona. Transcorregut només un any des de la seva inauguració va rebre més de 29.000 visitants, entre els quals es trobaven estudiants procedents de diversos indrets i públic de diverses edats. D'aquesta manera, ha estat possible aconseguir un desenvolupament harmònic i consensuat de les iniciatives industrials, comercials, turístiques i urbanístiques de la població. D'acord amb els seus principis bàsics, trobem l'excel·lència en la comunicació entre els seus grups d'interès, el creixement i aportació de valor a l'entorn socioeconòmic del port i la millora continua de la gestió i protecció ambiental, els quals han anat forjant un port capdavanter en diferents aspectes.

Amb aquestes finalitats, l'APT se centra en complir quatre principis bàsics, entre els quals es troben la integració port-ciutat, que no hagués estat possible sense l'acceptació dels diferents municipis afectats i sense la incorporació d'aquestes situacions als diferents Plans Generals Municipals de Tarragona, Vilaseca i Salou. Tanmateix, es va aconseguir un complet acord amb els estaments industrials, comercials i del sector turístic. Així, el Port de Tarragona ha anat endinsant-se cada vegada més al sector urbà, social i cultural dels diferents nuclis residencials que l'envolten. A l'actualitat, les activitats impulsades pel Port de Tarragona, com ara publicacions, exposicions, manifestacions culturals i socials,

els convenis establerts amb l'Ajuntament de Tarragona, la Diputació de Tarragona o amb la Universitat Rovira i Virgili, han estat uns factors molt importants a l'hora d'establir una millora en les relacions entre la població i el Port de Tarragona.

## **El Port de Tarragona i el medi ambient**

D'acord amb al principi ambiental i el creixent interès sobre la salut i els possibles riscos als quals s'està sotmès a conseqüència de la contaminació existent principalment, a partir de les activitats antropogèniques, l'APT ha anat establint mesures preventives i de control ambiental per tal de dur a terme un seguiment exhaustiu dels factors que afecten a la població de Tarragona.

D'acord amb l'informe que l'Organització Europea de Ports Marítims (EPSO) [14] va editar l'any 2001 sobre la situació ambiental, s'afirmava que el 57% dels ports europeus considerava la producció del material particulat com un dels principals problemes ambientals. Aquest informe junt amb l'entrada en vigor el 19 de juliol de 2011 de la Directiva 1990/30/CE on s'exigia, per part de les Autoritats, el control de les concentracions de partícules PM<sub>10</sub> i de diferents gasos, van promoure que aquesta problemàtica assolís una especial importància als ports, ja que els impactes mediambientals considerats a partir dels processos resultants de les operacions de dragats, neteja de bodegues i les pèrdues durant les càrregues i descàrregues de productes sòlids i líquids havien estat considerats, en els últims anys, importants processos d'emissions a l'atmosfera. Davant d'aquesta problemàtica i degut a l'impacte que aquells episodis podien tenir a llarg termini sobre la població, es va iniciar un procés de monitorització d'acord amb l'Annex VI del conveni MARPOL, en el qual s'avaluaven els nivells de gasos d'òxids de nitrogen (NO<sub>x</sub>), de diòxid de sofre (SO<sub>2</sub>) i de compostos orgànics volàtils (VOCs), procedents dels vaixells i de les activitats pròpies del port. El seguiment i control de la contaminació atmosfèrica portada a terme d'acord amb aquest projecte, buscava per una banda, la reducció al mínim de les emissions de partícules i de soroll i, per altra banda, la verificació del compliment de les Directives Europees i acords internacionals referents a la qualitat de l'aire en zones portuàries. L'Organització Europea de Ports Marítims en el seu "*Código de Prácticas Medioambientales*" manifestava la necessitat d'implantar sistemes de seguiment ambiental per tal de portar un control sobre

els possibles episodis de contaminació. D'acord amb això i per mitjà dels equips de mostreig de partícules en suspensió, s'havia de mesurar i informar sobre les concentracions que tinguessin els núvols de pols, i d'aquesta manera, la intensitat de l'impacte. El registre de les emissions hauria d'efectuar-se de manera continuada, aconseguint així, actuacions immediates davant d'episodis d'emissions puntuals i anòmals.

D'aquesta manera, a l'any 2002 es va iniciar un projecte de control atmosfèric anomenat "*projecte HADA (Herramienta Automática de Diagnóstico Ambiental)*" [7], el qual es va establir a vuit ports pertanyents a Ports de l'Estat, concretament els ports de Huelva, A Coruña, Santander, Bilbao, Barcelona, València, Cartagena i Tarragona. La finalitat d'aquest projecte va ser establir una eina de diagnòstic i predicció de la qualitat de l'aire, així com un sistema de recolzament per a la presa de decisions per al cas de trobar-se davant d'episodis de contaminació atmosfèrica. El projecte es va iniciar per a donar-li una continuïtat de 3 anys, finalitzant-ho per tant, l'any 2005. Així doncs, d'acord amb les publicacions que es van realitzar, aquest projecte va permetre per una banda, caracteritzar el tipus de material particulat emès a partir de les activitats portuàries i per altra banda, establir una estimació sobre la contribució d'aquestes activitats sobre els nivells d'aquest material particulat a l'atmosfera. A partir d'aquests estudis es va concloure que les emissions de major contribució es corresponien amb els material particulat (PM<sub>10</sub>) i amb la presència de diversos minerals com ara el fòsfor, el manganès, el vanadi i el níquel procedents del trànsit rodat, dels vaixells i de les descàrregues diàries de diversos tipus de compostos [15,16]. Així, a partir d'aquest projecte es va instal·lar una cabina de control atmosfèric situada dins les instal·lacions de l'APT, concretament al Moll de Reus/Rioja. Per una banda, en aquesta cabina s'hi van instal·lar diversos equips d'anàlisi per mesurar les concentracions del diòxid de sofre (SO<sub>2</sub>), del monòxid de carboni (CO), dels òxids de nitrogen (NO<sub>x</sub>) i per altra banda, un captador de partícules inferior a 10 micres (PM<sub>10</sub>). També es va instal·lar una estació meteorològica a partir de la qual es controlen tots els paràmetres ambientals referents a la pressió atmosfèrica, humitat relativa, temperatura, precipitacions i direcció i velocitat del vent, ja que en determinades condicions meteorològiques, les emissions de les partícules procedents de les manipulacions de diferents tipus de mercaderies poden alterar els nivells de la qualitat de l'aire enregistrats a l'entorn portuari. D'aquesta manera, es va dur a terme un estudi exhaustiu sobre les mesures preventives i/o

correctores de les emissions a l'atmosfera provocades per les operacions portuàries, analitzant així la seva viabilitat ambiental, tècnica i econòmica. D'acord amb aquest estudi, es va establir un mètode objectiu de suport per a la presa de decisions. Aquest proporcionava, a partir de la informació disponible, un suggeriment raonat i immediat sobre la resposta o actuació més adequada que calia dur a terme front a un possible episodi de contaminació atmosfèrica, l'origen del qual podia ser com a conseqüència d'alguna activitat pròpia d'un ambient portuari. Així doncs, aquest projecte comptava amb la finalitat d'avaluar la qualitat de l'aire del port, així com el seu possible impacte sobre les zones més properes a la ciutat [15,16].

El projecte va estar centrat en la determinació del contingut en partícules  $PM_{10}$  procedents de les operacions amb productes sòlids, tot i que es va concloure que el control en el contingut en sofre als combustibles dels vaixells podia ser una causa de l'increment del contingut en partícules  $PM_{10}$ . D'aquesta manera, el projecte HADA es va emprar com una eina eficaç per a impulsar un control sobre el tràfic marítim.

D'acord amb les exigències per part de la Legislació Europea 34/2007 per a la prevenció de la salut i el medi ambient [17], l'any següent es va instal·lar un equip mesurador d' $O_3$  a la cabina HADA. D'aquesta manera, el Port de Tarragona podia establir un control dels nivells d'aquest contaminant com a conseqüència de les emissions de la indústria petroquímica. D'acord amb aquest fet, es va iniciar una campanya de vigilància en col·laboració amb el Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya per tal de poder controlar i avisar en cas de superar-se els valors màxims fixats per la Legislació Europea [18].

Uns anys després, i degut al creixent interès pel que fa a mantenir un control de la qualitat de l'aire a la ciutat de Tarragona, l'APT va establir un projecte de contaminació atmosfèrica amb la Universitat Rovira i Virgili a la zona del Port de Tarragona, fruit del qual ha sorgit la present Tesi Doctoral. Per una banda, amb aquest estudi durant quatre anys, s'ha dut a terme un històric de l'evolució de diversos contaminants atmosfèrics regulats a l'aire i caracteritzats per la seva toxicitat i freqüència [9] i per altra banda, s'ha dut a terme un estudi comparatiu per tal de caracteritzar la situació en la qual es troba la zona del Port de Tarragona front a altres zones de la ciutat.

## **1.2. Contaminants atmosfèrics**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

Segons l'Organització Mundial de la Salut (OMS), "existeix contaminació de l'aire quan en la seva composició es presenta una o diverses substàncies estranyes en diverses quantitats i durant un període de temps que poden ser nocives per a l'home, els animals, les plantes o la terra i que poden malmetre el seu benestar" [19]. Com és conegut, el terme "contaminació atmosfèrica" ha anat estenent-se cada vegada més, donant lloc a un increment en l'interès per controlar la qualitat de l'aire [2,19,20]. D'aquesta manera i donada la quantitat de definicions que existeixen associades a aquest terme, es podria concloure que correspon a una alteració en la composició química de l'aire, de tal manera que es pot donar l'aparició d'efectes no desitjables a les diferents formes de vida [21].

Per tant, el terme contaminació atmosfèrica està associat al fet de trobar a l'atmosfera una o diverses substàncies de les quals s'ha estudiat que poden provocar alteracions i efectes sobre la salut, els animals i la vegetació. Així doncs, les substàncies que són emeses a l'atmosfera donen lloc a uns nivells d'immissió que també cal regular [22].

La contaminació de l'aire ha esdevingut com a conseqüència del creixement urbà i industrial que ha tingut lloc en els darrers segles, donant com a resultat l'emissió a l'atmosfera de grans quantitats de productes residuals i en alguns casos, nocius per a la biosfera. Cal destacar que l'atmosfera està formada per sis capes, tot i que els estudis referents a la contaminació se centren només en les dues primeres, la troposfera i l'estratosfera [23,24].

La troposfera, la capa que es troba en contacte amb el sòl i on es produeixen els moviments verticals i horitzontals de les masses d'aire és el lloc on es condiciona el clima. Per una banda, l'estudi sobre la dispersió dels contaminants a l'atmosfera es dona com a conseqüència dels moviments de les masses d'aire i el gradient de temperatura que s'hi dona. D'aquesta manera, la turbulència atmosfèrica i la velocitat del vent estan relacionades amb el grau de dilució dels contaminants que s'han emès a l'atmosfera. En augmentar el grau de turbulència atmosfèrica hi ha una major dilució del contaminant a mesura que s'allunya de la font emissora [21]. Per altra banda, la humitat i la radiació solar afavoreixen els processos i les reaccions fotoquímiques, com podria ser la formació de l'ozó i dels contaminants secundaris el quals, com és conegut, comporten diversos efectes nocius per a la salut.



A l'estratosfera en canvi, és on es concentra la major part de l'ozó que hi ha a l'atmosfera, i és on tenen lloc les reaccions fotoquímiques entre l'oxigen ( $O_2$ ) i l'ozó ( $O_3$ ) per efecte de la intensa radiació solar. L'ozó que es troba en aquesta capa té un efecte filtrant de la radiació solar, de manera que no es presenta com un contaminant atmosfèric ja que impedeix que les radiacions més intenses arribin a la superfície de la terra [25,26]. Aquest contaminant secundari per exemple, junt amb d'altres que es troben presents a l'atmosfera han estat objecte d'estudi i sobretot estudis referits als efectes que els seus nivells poden provocar sobre determinats grups d'éssers vius [22,27].

S'ha estudiat també que la vegetació és una font natural d'emissió de diverses substàncies orgàniques, entre les quals es troben els hidrocarburs saturats de cadena curta (parafines), els terpens, el bromur i el iodur de metil [28], les emissions dels quals estan relacionades amb les estacions i la naturalesa de les espècies vegetals. Tanmateix, els processos de fermentació anaeròbics que es donen a l'intestí dels animals o bé en aigües amb un elevat contingut en nitrats són els responsables de l'emissió de determinats gasos reductors com ara el metà ( $CH_4$ ), l'òxid nítric ( $NO$ ), el sulfur d'hidrogen ( $H_2S$ ), el sulfur de carboni ( $C_2S$ ) i els mercaptans [29,30]. Cal destacar que l'ús de determinats fertilitzants i adobs destinats a la millora de la productivitat de les terres de cultiu ha comportat un increment de l'emissió de  $N_2O$ , un gas de fàcil difusió i acumulació a l'atmosfera [31]. Una altra de les fonts d'emissió de determinats contaminants atmosfèrics són els oceans, els quals depenent de la temperatura superficial que tinguin, poden emetre diversos compostos carbonatats com ara el  $CO$ , el  $CH_4$  i el  $CH_3Cl$ , compostos nitrogenats com el  $N_2O$  o bé, amb sofre com el  $C_2S$  [32,33]. La presència de nitrogen i oxigen moleculars a l'atmosfera (responsables de la formació d'òxids de nitrogen), els compostos de sofre o bé els àcids com el  $HCl$  i el  $HF$ , a més a més d'un elevat nombre de partícules de caràcter inorgànic poden tenir la seva procedència en diverses fonts naturals, com ara les descàrregues elèctriques i les erupcions volcàniques [34,35].

Cal destacar però, que els processos de combustió procedents d'activitats de tipus antropogènic, representen una de les principals fonts d'emissió de contaminants atmosfèrics, entre els quals hi destaquen les substàncies organoclorades, els compostos aromàtics i/o les olefines, els policlorobifenils (PCBs), les dioxines, els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), els compostos

orgànics volàtils (VOCs), entre d'altres [21,36-38]. Aquestes activitats es donen en centres densament poblats o en zones industrialitzades, afectant d'aquesta manera a la salut de la població propera i també, depenent de les característiques dels contaminants i de les condicions meteorològiques, a la població més allunyada [37,39,40].

Es troben diversos orígens pel que fa a l'emissió de substàncies de naturalesa antropogènica, entre els quals hi destaca la indústria com podria ser la siderúrgica, la de la construcció, els complexos petroquímics, les centrals productores d'energia elèctrica a partir de la combustió de carburants de tipus fòssils sòlids, líquids o gasosos, les incineradores de residus, entre d'altres. També es troba el sector agrícola i el dels serveis com podrien ser els mitjans de transport entre els quals es troben els terrestres i els aeris, les calefaccions o les obres de construcció, entre d'altres [20,21,41,42].

Diversos estudis mostren que un dels principals factors que té una major contribució sobre la contaminació atmosfèrica és el trànsit rodat. Recentment, Zhang et al. [43] van publicar un estudi respecte a la contribució que comporta el trànsit rodat sobre la salut i la qualitat de l'aire. D'acord amb el que es presenta en aquest estudi i en el que es va dur a terme per part de l'USEPA [6,44], les emissions procedents del trànsit són les que presenten una major contribució al risc de mortalitat sobre la població veïna als focus emissors.

Tanmateix, diversos oxidants fotoquímics, considerats contaminants secundaris, els quals han estat formats per l'acció del sol en una atmosfera en presència d'hidrocarburs reactius i òxids de nitrogen, els quals són els responsables de la formació de la boira fotoquímica. Com ja es conegut, l'boira fotoquímica està format per diverses substàncies, entre les quals es troben els òxids de nitrogen, el monòxid de carboni, l'ozó, els aldehyds i una gran varietat de compostos orgànics volàtils. Entre aquests compostos es troba també el peroxiacetilnitrat (PAN), un compost lacrimogen que es considera el principal responsable de l'efecte irritant sobre els ulls i les mucoses. La gran quantitat de contaminants emesos, el seu llarg període de permanència en les capes inferiors de l'atmosfera i l'elevat nivell de radiació solar que incideix sobre la massa d'aire contaminat, contribueix a que es doni un increment del nombre de reaccions fotoquímiques que formen elevades concentracions de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PAN i radicals

lliures i com a conseqüència, la presència de l'anomenada boira fotoquímica en determinats ambients [45,46].

Atès els efectes que els contaminants atmosfèrics poden tenir sobre la salut, la Directiva Europea 2008/50/CE [9] sobre la qualitat de l'aire i la protecció de l'atmosfera i el Reial decret 102/2011 [18] referent a l'Estat Espanyol, estableixen uns màxims de concentració permesos pel que fa als diversos contaminants majoritaris, entre els quals es troben el SO<sub>2</sub>, el CO, el NO<sub>x</sub>, el NO<sub>2</sub>, l'O<sub>3</sub>, les partícules inferiors a 2,5 i 10 micres (PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>), el benzè, el H<sub>2</sub>S, el Cl<sub>2</sub>, el benzo[a]pirè (BaP), i alguns metalls com el plom, l'arsènic, el cadmi i el níquel. tot i que d'altres contaminants atmosfèrics que es troben habitualment a l'aire, com són els PCBs, les dioxines, els furans, els pesticides, els policlorodibenzodioxines (PCDDs), els ftalats, entre d'altres, no es troben legislats a l'aire en l'actualitat.

Així doncs, es troben estudis que mostren la importància de determinar i controlar els nivells en els quals es poden trobar els contaminants atmosfèrics a l'aire com ara, els PAHs, diversos pesticides, els ftalats, les nitrosamines, els PCBs, els VOCs entre d'altres [2,22]. Els estudis referents als nivells de risc se centren en la determinació dels PAHs i VOCs, els quals se'ls relaciona amb la probabilitat de patir alguna malaltia greu, com és el càncer de pulmó [38,47]. D'acord amb el que estableix l'OMS es considera al benzo[a]pirè (BaP) com a PAH de referència per a calcular els factors de toxicitat de la resta dels PAHs i per tant, poder avaluar el risc al qual està exposada una població per l'exposició prolongada d'aquests contaminants a l'aire en la zona d'estudi [3,40,47-49].

### **1.2.1. Contaminants majoritaris**

Com s'ha esmentat anteriorment, degut a la importància de controlar la qualitat de l'aire, s'han realitzat diversos estudis [26,50,51] en els quals s'avalua la presència de determinats contaminants atmosfèrics, que es corresponen amb aquells que es troben amb major freqüència i que degut els efectes que poden causar, cal controlar-ne els nivells de concentració. Així doncs, a continuació es farà una breu descripció d'aquells contaminants atmosfèrics majoritaris que han estat estudiats a la present Tesi Doctoral.

## Diòxid de sofre (SO<sub>2</sub>)

Per una banda, el diòxid de sofre és un gas que es genera a partir de la combustió de diversos fòssils, com el carbó i el petroli, i també a partir de menes fosses que contenen sofre. Per tant, la principal font antropogènica del SO<sub>2</sub> es troba en la combustió de fòssils que contenen sofre i que s'empren per a la calefacció domèstica, la generació d'electricitat i els vehicles a motor. Els òxids de sofre, quan es combinen amb la humitat i les partícules de l'aire, són els responsables d'un gran nombre d'efectes perjudicials per a l'atmosfera [2]. El diòxid de sofre (SO<sub>2</sub>) pot experimentar processos fotoquímics o reaccions catalitzades per metalls pesants i oxidar-se a triòxid de sofre (SO<sub>3</sub>), a més a més de la formació d'àcid sulfúric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) quan es troba amb vapor de l'aigua (H<sub>2</sub>O). Per altra banda, la boira fotoquímica acostuma a estar constituïda en gran part, per aerosols procedents de les reaccions fotoquímiques entre el SO<sub>2</sub> i les partícules, els òxids de nitrogen i els hidrocarburs que es troben presents a l'atmosfera [21].

Diversos estudis mostren que el diòxid de sofre pot comportar efectes nocius en determinats éssers vius, com ara les plantes i els humans, així com també pot afectar alguns materials [2,4,5,52].

Per al cas de les plantes, el diòxid de sofre presenta uns efectes acumulatius relacionats amb la concentració i el temps d'exposició, donant lloc a una acció fitotòxica que en poques hores pot desencadenar una malaltia que causa la mort prematura de les cèl·lules, anomenada necrosis foliar [21].

Com que el diòxid de sofre es caracteritza per ser un gas irritant, aquest pot presentar diversos efectes nocius per a la salut. La major part dels efectes que causa aquest contaminant atmosfèric es troben associats a les funcions respiratòries i als pulmons, i depenent de les concentracions en les quals es presenti a l'atmosfera (< 25 ppm), pot causar també, irritació ocular. Aquesta irritació es dona com a conseqüència de la dissolució d'aquest contaminant en les gotes d'aigua o bé quan s'adsorbeix sobre el material particulat de l'aire i per tant, entren en contacte amb l'ésser humà [2].

Cal destacar també, que la presència d'aquest contaminant atmosfèric als materials pot donar lloc a la formació d'àcid sulfúric per oxidació catalítica a les

gotes d'aigua, accelerant d'aquesta manera, la corrosió dels metalls. L'àcid sulfúric i el sulfurós són capaços d'atacar una àmplia varietat de materials com ara, el marbre, la pissarra de sostre i el morter [21].

Degut a la importància que té la presència d'aquestes òxids de sofre a l'atmosfera, es poden trobar diversos estudis en els quals s'avaluen i s'estableixen models de predicció sobre l'impacte d'aquests al medi [50,52]. Cal destacar també que les emissions dels vaixells que empen un contingut de sofre representen una font de contaminació important de SO<sub>2</sub> [53], l'emissió del qual es troba regulada segons la Directiva Europea 2005/33/CE [54], Schembari et al. [55] van avaluar les emissions de SO<sub>2</sub> procedents dels vaixells del Mediterrani. Així doncs, es va observar que les concentracions de SO<sub>2</sub> procedents de les emissions dels vaixells del Port de Barcelona i el del Palma de Mallorca van estar força influenciades pels vents predominants de la zona. No obstant, en aplicar la Directiva Europea 2005/33/EC, les emissions de SO<sub>2</sub> es van veure reduïdes considerablement (fins a un 75 %, fet que no es va donar al Port de Tunísia degut a la zona en la qual es troba i les influències que reben constantment les immissions de les seves proximitats). Tot i això, cal destacar que les emissions procedents dels vaixells representaven una font important de contaminació com a conseqüència del contingut en sofre dels combustibles, el qual s'hauria de disminuir. Tenint en compte les possibles fonts d'emissió de SO<sub>2</sub>, el Reial Decret 102/2011 [18] per al control de la qualitat de l'aire i per tant la prevenció de la salut, estableix un valor màxim pel que fa a les emissions de SO<sub>2</sub> a l'atmosfera de 125 µg/m<sup>3</sup> com a la mitjana en un període de 24 hores.

Tenint en compte l'estudi esmentat anteriorment i d'altres que han estat publicats en els darrers anys [15,16], es pot observar que els ports representen una font important d'emissió de diversos contaminants atmosfèrics, els quals cal controlar i fer-ne un seguiment per tal d'avaluar la presència d'aquests a l'atmosfera i la seva afectació a la ciutat.

## **Òxids de nitrogen (NO<sub>2</sub> i NO)**

El monòxid de nitrogen (NO), es caracteritza per ser un gas amb una gran tendència a oxidar-se a diòxid de nitrogen (NO<sub>2</sub>), el qual representa la major part de les emissions de NO<sub>x</sub> (suma de NO i NO<sub>2</sub>) [43,56]. Dels diferents òxids de

nitrogen que existeixen, només aquestes dues formes, el NO i el NO<sub>2</sub>, són les que estan considerades com a contaminants de l'aire. L'oxidació del NO per reaccions fotoquímiques es produeix per l'exposició als compostos orgànics volàtils. Diversos estudis realitzats per Akimoto et al. [57], Grosjean et al. [58] i Takekawa et al. [59] sobre l'oxidació fotoquímica, mostren que el NO continua oxidant-se durant períodes de temps més llargs que els que ha durat l'emissió.

El NO es genera a partir dels processos de combustió com ara de la calefacció, la generació d'electricitat, els motors dels vehicles i els dels vaixells. L'estudi dut a terme per Grice et al. [60] mostra que els motors dels vehicles poden arribar a representar més del 70 % de les emissions de NO<sub>x</sub>, arribant-se a elevats nivells de concentració de NO<sub>x</sub> [18] en zones de major densitat de trànsit.

Dels diversos efectes que poden causar els òxids de nitrogen, es troba que poden danyar les plantes, els humans i els materials [2].

Per als éssers humans, el diòxid de nitrogen té un efecte irritant, provocant així, inflamacions de les vies respiratòries i fins i tot, degut a la capacitat d'absorbir la llum visible a baixes concentracions (~0,25 ppm), pèrdues de la visibilitat [21].

Schrooten et al. [41] van realitzar un estudi amb un sistema de referència europeu sobre les emissions de procedència marítima en diverses comunitats d'Europa. En aquest estudi es va observar que les emissions a Alemanya, Espanya, Holanda, el Regne Unit, Itàlia, Bèlgica i França eren principalment procedents del transport marítim, arribant a obtenir valors de NO<sub>x</sub> entre les 165,5 kton (França) i les 295,0 kton (Espanya) durant l'any 2005.

Tanmateix, Guerreiro et al. [50] van realitzar un estudi de modelització de la qualitat de l'aire a Dakar a partir del qual es mostren les concentracions obtingudes pel que fa al NO<sub>2</sub> en zones amb elevada densitat de trànsit i també en zones rurals. Els resultats mostren que el 82 % de les emissions de NO<sub>2</sub> procedeixen del trànsit, mentre que el 17 % provenen de la indústria. D'aquesta manera es pot observar que les concentracions més baixes de NO<sub>2</sub> es troben a les zones rurals amb menor influència de trànsit. Les concentracions de NO<sub>2</sub> incrementen en funció de les de NO quan aquest reacciona amb l'O<sub>3</sub> atès que a les zones rurals les concentracions de NO són limitades, la formació de NO<sub>2</sub> es produeix en menor mesura.

La Directiva Europea 2008/50/CE respecte a la qualitat de l'aire presenta dos valors límit de concentració d'alerta pel que fa al  $\text{NO}_2$  per a la protecció de la salut i per a la vegetació. En el cas de la vegetació, s'ha establert un límit de concentració anual de  $\text{NO}_x$  de  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i per al cas de la salut, els límits de concentració fixats per al  $\text{NO}_2$  són de  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per hora i  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per any [18].

Per altra banda, també pot presentar efectes sobre els materials, però no es donen de forma directa, sinó que el  $\text{NO}_2$ , en oxidar-se en presència de la humitat atmosfèrica, dóna lloc a la formació d'àcid nítric ( $\text{HNO}_3$ ), un agent oxidant molt potent capaç de causar greus problemes corrosius sobre superfícies metàl·liques. Per altra banda, també pot causar necrosis foliar sobre les plantes reduint-ne així, el seu creixement.

Així doncs, tenint en compte les diverses fonts d'emissió (trànsit rodat i marítim, entre d'altres) dels òxids de nitrogen, és important avaluar els nivells de concentració d'aquests a les zones portuàries i la seva influència sobre la ciutat.

### **Monòxid de carboni (CO)**

El monòxid de carboni (CO), contaminant primari, es troba habitualment a les grans ciutats i es considera el contaminant més abundant en la capa inferior de l'atmosfera. S'allibera a partir de la combustió incompleta del carbó, del petroli i de qualsevol tipus de material orgànic, així com de l'oxidació atmosfèrica del  $\text{CH}_4$ , procedent de la fermentació anaeròbica de la matèria orgànica i també a partir de la contribució dels compostos orgànics volàtils (VOCs) [50].

Els principals efectes nocius que presenta aquest contaminant atmosfèric es troben sobre la salut i els animals, ja que en funció de la concentració en la qual es trobi pot causar diversos canvis fisiològics i patològics com ara, alteracions del sistema nerviós, pèrdua de l'agudesia visual, mal de cap, dificultat per respirar i fatiga. És un agent tòxic que un cop inhalat dificulta el pas d'oxigen pels teixits, ja que l'alta afinitat de l'hemoglobina present a la sang pel CO deixa de banda a l'oxigen i això comporta la reducció de la capacitat conductora de l'oxigen a la sang. A més a més, contribueix a la formació dels gasos d'efecte hivernacle com són el  $\text{CO}_2$  i l' $\text{O}_3$  [2].

La Directiva Europea 2008/50/CE sobre qualitat de l'aire i el Reial Decret 102/2011 a l'estat Espanyol, estableix un valor límit pel que fa a les emissions de CO per a la protecció de la salut de 10 mg/m<sup>3</sup> en un període de 8 hores [9].

D'acord amb aquesta regulació i estudiant les possibles fonts d'emissió d'aquest contaminant majoritari, l'Agència Ambiental Europea (EEA-32) va realitzar un estudi en diversos indrets d'Europa en el qual es va observar que més del 75 % de les estacions de mesura presentaven valors d'emissió de CO superiors al límit legislat d'acord amb la Directiva Europea abans esmentada. Entre aquestes hi destacaven tres punts d'influència de trànsit i dues zones industrials localitzades a Àustria, Bòsnia, Alemanya, Itàlia, Sèrbia, Montenegro, Bulgària, Hezergovina i Suècia. Per altra banda, Guerreiro et al. [50] van observar que les emissions domèstiques de CO a Dakar representaven el 66 % de les emissions totals i el 34% corresponien a les emissions procedents del trànsit rodat.

Schrooten et al. [41] van dur a terme un estudi sobre les emissions del transport marítim d'acord amb un sistema de referència Europeu en diverses països tenint en compte les ciutats costeres i en presència de ports. Així doncs, es van avaluar les emissions procedents del consum energètic i de les activitats marítimes. Es va observar que els països amb valors més elevats d'emissió de CO eren Alemanya, Espanya i Holanda amb valors de 33,55 kton, 33,31kton, 31,43 kton durant l'any 2005. En concret a Espanya, es va observar que les emissions procedents de la combustió del fuel dels motors principals dels vaixells representavauna contribució molt important de les emissions totals, fet que demostra la necessitat de controlar aquests nivells d'emissions en ambients portuaris, ja que representen un greu problema per a la salut.

### **Ozó (O<sub>3</sub>)**

Com ja s'ha comentat, per una banda es troba l'ozó estratosfèric, el qual és essencial per a protegir la Terra dels raigs ultraviolats i per altra banda, es troba també a la troposfera, més proper a la superfície terrestre, el qual perjudica tant la salut com al medi ambient [21].

L'ozó troposfèric es forma per les reaccions químiques entre els òxids de nitrogen (NO<sub>x</sub>) i els compostos orgànics volàtils procedents dels processos de



combustió en incidència de la llum solar. Tot i que cal destacar, que aquestes reaccions es veuen influenciades per les condicions meteorològiques, afavorint-se per tant, durant els mesos en els quals les temperatures són més elevades. Les zones en les quals no predomina la llum solar, també poden trobar-se afectades pels elevats nivells de concentració si les emissions dels seus precursors, com ara els  $\text{NO}_x$ , són considerables o bé com a conseqüència del transport d'aquests compostos a llargues distàncies [41]. Aquesta possibilitat de transport podria explicar el fet de trobar contaminació fotoquímica lluny dels focus emissors. A causa de les emissions procedents de les combustions i del trànsit rodat en zones urbanes, es troben també concentracions elevades de  $\text{NO}_x$ . D'acord amb el que s'ha comentat anteriorment respecte a la relació entre els nivells de  $\text{NO}_x$  i l'ozó, Melkonyan et al. [25] van realitzar un estudi en el qual es demostrava la dependència entre la formació de l'ozó d'acord amb els valors de concentració trobats de  $\text{NO}_x$ , de compostos orgànics volàtils (VOCs) i la temperatura en zones rurals i industrials. Les conclusions a les quals van arribar, relacionades amb anteriors estudis publicats sobre els factors que estaven influenciant al canvi climàtic realitzats per Schär et al. [61] i Meleux et al. [62] i sobre la relació amb la temperatura [51,63,64], van demostrar que els valors màxims de concentració respecte a l'ozó es trobaven en aquells dies en els quals els valors de temperatura eren superiors, on les emissions de VOCs de caire biogènic eren elevades i la degradació de l'ozó era menys freqüent com a conseqüència de les menors concentracions de NO a l'atmosfera.

No obstant, les principals fonts d'emissió dels precursors de l' $\text{O}_3$  es troben a les centrals elèctriques, els vapors de la benzina i els dissolvents químics, però també a partir de fonts naturals com ara les plantes i el sòl, els incendis forestals i els raigs durant les tempestes elèctriques [2,4].

L'ozó troposfèric presenta un efecte oxidant que en diversos materials pot ser de gran importància, ja que activa el procés d'envelliment en els elastòmers com el cautxú natural, en determinats polímers sintètics, als teixits, als recobriments de pintures i diversos materials plàstics, provocant finalment l'aparició d'esquerdes i també pèrdua de resistència [21].

Cal destacar que els efectes de l'ozó sobre la flora en general acostumen a ser diversos, depenent de les espècies vegetals sobre les quals actua.

Tot i que existeix una certa evidència que fins i tot a nivells baixos, l'ozó és capaç de destruir o inhibir el creixement i productivitat dels cultius i dels arbres, reduint-se així el nombre de flors, fruits i llavors [25].

Existeixen diversos efectes de l'ozó sobre la salut. L'ozó és un irritant capaç de provocar la mort per edema pulmonar el qual presenta un olor característic que es perceptible a concentracions al voltant dels 0,02 i 0,05 ppm, en volum. A concentracions majors i amb una exposició prolongada, pot provocar tos forta, depressió i nàusees, però entre els efectes més característics en les persones es troben la irritació de les mucoses oculars, la pituïtària, la laringe i les vies respiratòries, podent arribar a provocar en alguns casos, sensació de sufocació i d'opressió pulmonar. Aquests efectes poden variar en funció de la concentració a la qual es trobi l'ozó i la condició física del receptor. De manera que, es donen variacions importants respecte a la sensibilitat d'aquest contaminant en adults i en nens i també en persones amb problemes respiratoris [5].

D'acord amb els diversos efectes nocius que l'ozó pot causar sobre la salut, els animals i la vegetació, es van establir uns valors límit per a la protecció de la salut i la vegetació [5]. Pel que fa a la salut, es va fixar un màxim de concentració inicial de  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per a un període de 8 hores, tot i que l'OMS recomana reduir aquest valor a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  d'acord amb diversos estudis realitzats sobre mortalitat en persones a causa de l' $\text{O}_3$  a nivells inferiors als  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [2,18].

En un estudi realitzat per l'Agència Ambiental Europea (EEA) l'any 2010, es van observar valors superiors al màxim legislat ( $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en més de 25 dies per any en diversos punts mostrejats per Europa, entre els quals es trobava Espanya, Grècia i Itàlia considerant per tant la importància de dur a terme un control atmosfèric [2].

Així doncs, degut a la influència que presenten les concentracions de VOCs i de  $\text{NO}_x$  a la formació de l' $\text{O}_3$  i la procedència d'aquests contaminants atmosfèrics, es considera de gran importància avaluar les concentracions d' $\text{O}_3$  a la zona.

## Partícules en suspensió

El material particulat es caracteritza per ser partícules sòlides o líquides de mida entre 0,1  $\mu\text{m}$  i 10  $\mu\text{m}$  disperses en l'atmosfera o en un medi gasós amb una velocitat de sedimentació baixa, de manera que romanen suspeses a l'aire durant llargs períodes de temps. Acostumen a formar suspensions mecànicament estables i susceptibles de ser transportades lluny dels focus emissors per l'acció del vent. Els nivells de concentració que es poden trobar d'aquest material particulat a l'atmosfera poden variar en funció del seu comportament cíclic. Pel que fa al comportament cíclic que es presenta durant el dia, es caracteritzen dos màxims de concentració corresponents amb la sortida i la posta de sol deguts possiblement a la posada en marxa de les calefaccions domèstiques, als cicles de turbulència atmosfèrica i a les emissions procedents de la indústria [65].

Tot i que la composició del material particulat varia en funció de la zona i el focus emissor del qual procedeix, es pot diferenciar entre una fracció inorgànica composta principalment per sulfats, nitrats, ferro i plom i una fracció orgànica, la qual està composta per diferents compostos orgànics com els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) per exemple, entre d'altres compostos, procedents de les combustions o de les piròlisis dels combustibles de naturalesa carbonatada, del carbó, i dels derivats del petroli o bé de qualsevol tipus de substància orgànica [2,66].

El material particulat atmosfèric pot presentar-se en diversos estats físics, entre els quals es troben la pols, la boira, els fums de combustió i fins i tot formant part de la boira fotoquímica. Cadascun dels diferents estats es troben integrats formant aerosols de partícules sòlides o líquides de mida inferior a 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) [66].

Per una banda, aquest tipus de contaminant particulat representa un gran risc per l'ésser humà, ja que penetra dins l'organisme a través del sistema respiratori comportant un gran nombre d'efectes tòxics. L'exposició contínua al material particulat de l'aire augmenta el risc de patir malalties cardiovasculars i respiratòries, ja que en respirar-les, aquestes poden entrar en contacte amb les zones perifèriques dels bronquis i per tant, alterar l'intercanvi pulmonar dels gasos arribant a desencadenar un càncer de pulmó [2,4].

Per altra banda, la presència d'aquest material particulat a l'atmosfera pot comportar l'acceleració de determinades reaccions químiques, pot reduir la visibilitat i la radiació solar afavorint els canvis de temperatura ambiental, el creixement de les plantes i fins i tot embrutar els materials del sòl [66].

Segons les recomanacions de l'OMS, es varen fixar uns valors màxims de concentració per al medi i la protecció de la salut a la Directiva Europea 2008/50/CE els quals han estat implantats al Reial Decret 102/2011. D'acord amb aquests valors [18], s'estableix un valor màxim de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en un període de 24 hores, que no pot ser excedit més de 35 vegades en un any per al cas de les partícules  $\text{PM}_{10}$  i un valor màxim de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per al cas de les partícules inferiors a 2,5 micres ( $\text{PM}_{2,5}$ ) [2]. Per altra banda, degut a la possibilitat de trobar determinats compostos adherits al material particulat ( $\text{PM}_{10}$ ), la Directiva Europea 2008/50/CE va establir un valor límit en el cas del BaP ( $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) a la matèria particulada  $\text{PM}_{10}$  per tal de protegir la salut. Aquest és un compost de gran importància pels efectes cancerígens que provoca sobre la salut i també per a poder avaluar el risc associat a l'exposició prolongada a determinats PAHs [9], ja que l'exposició prolongada al material particulat contribueix al risc de patir problemes cardiovasculars i de tipus respiratori així com de càncer de pulmó. Segons l'OMS, durant l'any 2010, 23 països membres de la Unió Europea han superat el valor màxim establert per a les partícules  $\text{PM}_{10}$  en més d'una estació de control atmosfèric, destacant que només a Dinamarca, Finlàndia, Irlanda i Luxemburg no es va superar aquest màxim establert.

A més a més, recentment s'ha publicat un estudi realitzat a Hong Kong [42] en el qual s'ha dut a terme una estimació sobre el cicle de vida de les emissions procedents dels processos de construcció associats a la presència de determinats contaminants atmosfèrics. En aquest estudi es va observar que el material particulat va presentar un percentatge similar pel que fa a les diverses procedències a partir de les quals es podien emetre aquesta fracció de partícules relacionades amb la construcció. Tant el transport de material, com el procés de construcció i l'enderrocament, per exemple, presentaven aproximadament percentatges d'emissió entre el 24 % i el 35 %, destacant que en tots els processos hi havia l'emissió de partícules a l'atmosfera.

Lucialli et al. [20] i Schrooten et al. [41] van estudiar la qualitat de l'aire en zones influenciades pel trànsit marítim. En aquests estudis es va determinar la

presència de diversos contaminants atmosfèrics entre els quals es trobava el material particulat i per tant, es van establir models de predicció i noves metodologies basades en un sistema de referència europeu per tal de realitzar estimacions sobre les emissions d'aquests contaminants a l'atmosfera.

Així doncs, tenint en compte els anteriors treballs desenvolupats al Port de Tarragona [15,16], és interessant controlar i avaluar la presència del material particulat a l'atmosfera procedent de la manipulació diària de productes sòlids, entre d'altres.

### **1.2.2. Compostos orgànics volàtils**

L'interès per estudiar els compostos orgànics volàtils (VOCs) en les darreres dècades ha anat creixent a causa dels efectes tòxics que poden comportar al medi ambient i a la salut. S'han realitzat diversos estudis [67,68], en què s'han desenvolupat mètodes per tal de poder determinar aquests compostos en el medi atmosfèric i també per buscar i caracteritzar els diversos focus d'emissió d'aquests contaminants i estudiar els processos fisicoquímics en els quals intervenen.

Les diverses classificacions que hi ha respecte als compostos orgànics volàtils, es fan en funció de les seves propietats fisicoquímiques i també del seu ús. Així doncs, segons les seves propietats fisicoquímiques es considera com a compost orgànic volàtil tota substància que, excepte el metà (compost exclòs de la llista de VOCs per la procedència i l'efecte que causa sobre el medi), contingui carboni i hidrogen, el qual pot ser substituït per altres àtoms com ara halògens, oxigen, sofre, nitrogen o fòsfor, a excepció dels òxids de carboni i els carbonats. A més a més, aquests contaminants atmosfèrics també es poden classificar en funció de la seva utilitat. D'aquesta manera, es troben els que s'empren com a dissolvents, dispersants, agents de neteja, reactius, combustibles, monòmers, conservants o desgreixants, entre d'altres [69].

Per altra banda, segons el Reial Decret 117/2003 [70], referent a la regulació sobre les emissions de compostos orgànics volàtils degudes a l'ús de dissolvents orgànics, defineix als VOCs com aquells que presenten a 273,15 °K, una pressió de vapor de 0,01 kPa o superior

Quan es parla de compostos orgànics volàtils (VOCs), s'inclouen aquells que es troben principalment a la fracció gasosa de l'aire tot i que també es troben els compostos orgànics semivolàtils (SVOCs) alguns d'ells, adherits a la fracció particulada de l'aire [69,71].

Segons la USEPA, s'han classificat diferents contaminants orgànics atmosfèrics considerats perillosos (*HAP: hazardous atmospheric pollutants*) en diverses categories: 99 es classifiquen com a VOCs, 51 es classifiquen com a SVOCs i 5 es classifiquen com a compostos orgànics no volàtils (NVOCs) [72].

També s'han establert classificacions dels VOCs en funció dels seus efectes com ara, oxidants, odorífers, entre d'altres [69], per tal de poder estudiar-los i determinar-los en diversos grups i per tant, controlar-los en zones determinades.

Per una banda, si analitzem detalladament cadascun d'ells, trobem que aquells que presenten efectes oxidants, són compostos amb un elevat potencial de formació d'ozó, com ara els alquens, alquins, alcans (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) i els hidrocarburs aromàtics i per altra banda, estan els compostos involucrats en processos fotoquímics i en la formació d'àcids, com són els aldehids, les cetones i els àcids lliures [38].

Els VOCs odorífers presenten baixos llimars de detecció olfactiva, però estan involucrats en episodis d'olors, com ara els mercaptans, tioèters, amines, clorofenols, aldehids, cetones i àcids [73].

A més, es troben els VOCs que poden comportar canvis climàtics ja que absorbeixen la radiació de la llum infraroja (IR) i per tant, estan relacionats amb l'efecte hivernacle. També, contribueixen a la formació dels nuclis de condensació atmosfèrics, com és el cas del sulfur de dimetil [37].

Cal destacar que els VOCs comporten efectes tòxics o perjudicials de forma directa a nivell de traces per a l'home, els animals i els vegetals. Poden causar irritació, danys al fetge i al sistema nerviós, problemes asmàtics i d'altres de tipus respiratori [74].

Segons l'OMS [4], els principals problemes que poden comportar els VOCs són de tipus carcinogen i per tant, ocasionar càncer de pulmó i de fetge [75]. L'Agència Internacional d'Investigació del Càncer (IARC) va classificar diversos compostos orgànics volàtils en funció dels seus efectes carcinògens [76].

En aquesta classificació es troba el benzè, compost carcinogen (Grup 1) i d'altres com ara el tricloroetilè, el tetracloroetilè i el 1,2-dibromoetà dins del Grup 2A [76] com a possibles compostos carcinògens. Entre aquestes substàncies amb efectes cancerígens es troben els dissolvents halogenats, les diolefines, el benzè i els seus derivats (nitrats, hidroxilats i halogenats), aldehids, nitrils, etc. A la taula 3 es presenta el grup IARC al qual pertanyen alguns VOCs, la unitat de risc (UR) establerta per Nisbet i Lagoy i la referència a partir de la qual s'ha extret la informació. Així doncs, les diverses fonts bibliogràfiques citades són l'*Organització Mundial de la Salut* (OMS), la qual és una autoritat directiva i coordinadora de l'acció sanitària en el sistema de les Nacions Unides, l'*Integrated Risk Information System* (IRIS) el qual és un programa que avalua el risc per a la salut dels diferents contaminants ambientals i que forma part de la USEPA i l'*Office of Environmental Health Hazard Assessment* (OEHHA) de Califòrnia, la qual avalua també el risc dels contaminants ambientals sobre la salut.

Aquests contaminants atmosfèrics s'empren en diverses aplicacions, ja siguin industrials com domèstiques, ja que acostumen a utilitzar-se com a combustibles, refrigerants, aromatitzants, productes de síntesi, etc. Els VOCs que no han estat incorporats directament als productes, però que es generen en algun dels processos que tenen lloc, també poden ser emesos a l'atmosfera o bé a altres medis com poden ser l'aquàtic o els sòls. En aquests casos, aquests compostos poden degradar-se de forma total o parcial i acabar transferint-se a l'atmosfera [69].

A banda de les emissions de caire antropogènic, també es troben les que provenen per emanacions de les masses vegetals, degut a la degradació de la matèria orgànica que forma part dels éssers vius. En aquests casos, els principals VOCs emesos són hidrocarburs, terpens, èsters i carbonils. També es produeixen emissions procedents de fonts geològiques, a partir de les erupcions volcàniques, les quals de vegades sobrepassen aquelles de procedència antropogènica, com és el cas de les emissions de clorometà [69].

Per tal de controlar les emissions a l'atmosfera d'aquests compostos orgànics volàtils, es van promoure una sèrie de normatives com ara la Directiva Europea 1999/13/CE referent a la limitació de les emissions d'aquests compostos associades a l'ús de dissolvents en determinades activitats industrials i d'altres que limiten les emissions procedents dels combustibles [77].

**Taula 3.** Classificació grup IARC, unitat de risc de cada VOC i referència [38].

Compost	Grup IARC	Unitat de risc ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>-1</sup>	Font
n-Pentà	-	-	-
Metil-tertbutilèter	3	$2,6 \times 10^{-7}$	OEHHA
n-Hexà	-	-	-
Metacrilonitril	-	-	-
Cloroform	2B	$2,3 \times 10^{-5}$	IRIS
1,1,-Tricloroetà	3	-	-
1,2-Dicloroetà	2B	$2,6 \times 10^{-5}$	IRIS
Benzè	1	$6,0 \times 10^{-6}$	OMS
Tetraclorur de carboni	2B	$6,0 \times 10^{-6}$	IRIS
2-Nitropropà	2B	-	-
1,2-Dicloropropà	3	$1,0 \times 10^{-5}$	OEHHA
Tricloroetilè	2A	$4,3 \times 10^{-7}$	OMS
1,4-Dioxà	2B	$7,7 \times 10^{-6}$	OEHHA
Metacrilat de metil	3	-	-
cis-1,3-Dicloropropè	2B	$4,0 \times 10^{-6}$	IRIS
trans-1,3-Dicloropropè	2B	$4,0 \times 10^{-6}$	IRIS
Toluè	3	-	-
1,1,2-Tricloroetà	3	$1,6 \times 10^{-5}$	IRIS
Etilmetacrilat	-	-	-
Dibromoclorometà	3	$2,7 \times 10^{-5}$	OEHHA
1,2-Dibromoetà	2A	$6,0 \times 10^{-4}$	IRIS
Tetracoloetilè	2A	$5,9 \times 10^{-6}$	OEHHA
Clorobenzè	-	-	-
1,1,1,2-Tetracoloetà	3	$7,4 \times 10^{-6}$	IRIS
Etilbenzè	2B	$2,5 \times 10^{-6}$	OEHHA
m,p-Xilè	3	-	-
Bromoform	3	$1,1 \times 10^{-6}$	IRIS
Estirè	2B	-	-
o-Xilè	3	-	-
1,1,2,2-Tetracloroetà	3	$5,8 \times 10^{-5}$	OEHHA
1,2,3-Tricloropropà	2A	-	-
Isopropilbenzè	-	-	-
Bromobenzè	-	-	-
1,3,5-Trimetilbenzè	-	-	-
1,2,4-Trimetilbenzè	-	-	-
1,2,3-trimetilbenzè	-	-	-
1,4-Diclorobenzè	2B	$1,1 \times 10^{-5}$	OEHHA
1,2-Diclorobenzè	3	-	-
Hexacloroetà	2B	$4,0 \times 10^{-6}$	IRIS
1,2-Dibromo-3-cloropropà	2B	$2,0 \times 10^{-3}$	OEHHA
1,2,4-Triclorobenzè	-	-	-
Naftalè	2B	$8,7 \times 10^{-5}$	OMS
Hexaclorobutadiè	3	$2,2 \times 10^{-5}$	IRIS



Per tant, aquesta directiva compta amb la finalitat de reduir i prevenir els efectes nocius als quals estan exposades les persones i el medi ambient i que poden estar associades a diverses activitats industrials, en les quals l'ús de dissolvents orgànics és considerable. Així doncs, aquesta Directiva se centra en la prevenció de la formació de l'ozó troposfèric, per la presència dels VOCs i també, en l'estudi de l'aprovació de futures directives que regulin la qualitat de l'aire respecte a aquests contaminants. Aquesta directiva va entrar en vigor a l'any 1999, però no va ser fins a l'any 2003, quan l'estat espanyol la va transposar en el Reial Decret 117/2003 [70]. A l'actualitat, d'acord amb el que estableix la Directiva Europea 2008/50/CE, el VOC que només es troba regulat a l'aire és el benzè ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1 any civil).

Es troben diversos estudis a partir dels quals s'analitzen mostres d'aire de diferents ambients, ja siguin rurals, urbans, suburbans i industrials en els quals es determinen els nivells de concentració de VOCs i fins i tot, es realitzen campanyes de monitorització, a partir de les quals s'aconsegueix dur un control exhaustiu d'aquests contaminants atmosfèrics i avaluar els factors de risc als quals s'està exposat [38].

Cetin et al. [78] va realitzar un estudi de VOCs al costat d'una zona industrial i d'una refineria de Turquia i Massolo et al. [79] va determinar les concentracions de VOCs a la zona industrial i rural d'Argentina. L'estudi realitzat a Turquia va presentar valors de concentració 20 vegades superior a la zona industrial que a la zona urbana, així com en el cas de l'estudi realitzat a Argentina, on els nivells de concentració de VOCs a la zona urbana van ser fins a 5 vegades inferior que a la zona industrial i fins a 8 vegades superior a la zona industrial que a la rural. Recentment, Yurdakul et al. [80] van realitzar un estudi a Turquia també, per tal de conèixer la variabilitat en les concentracions de VOCs en funció de l'època de l'any i per tant, la influència de la radiació solar així com les diverses fonts d'emissió d'aquests contaminants orgànics. A partir d'aquest estudi es mostra que les majors contribucions de VOCs són com a conseqüència de les emissions procedents dels carburants en general, contribuint en un 53 % de la concentració total de VOCs, seguida per l'evaporació de solvents amb una contribució del 28% del total de VOCs. Per altra banda, les emissions de VOCs procedents de l'evaporació de solvents són aquelles que presenten majors variacions pel que fa als valors de concentració trobats a l'estiu vers l'hivern, ja que a l'estiu presenta

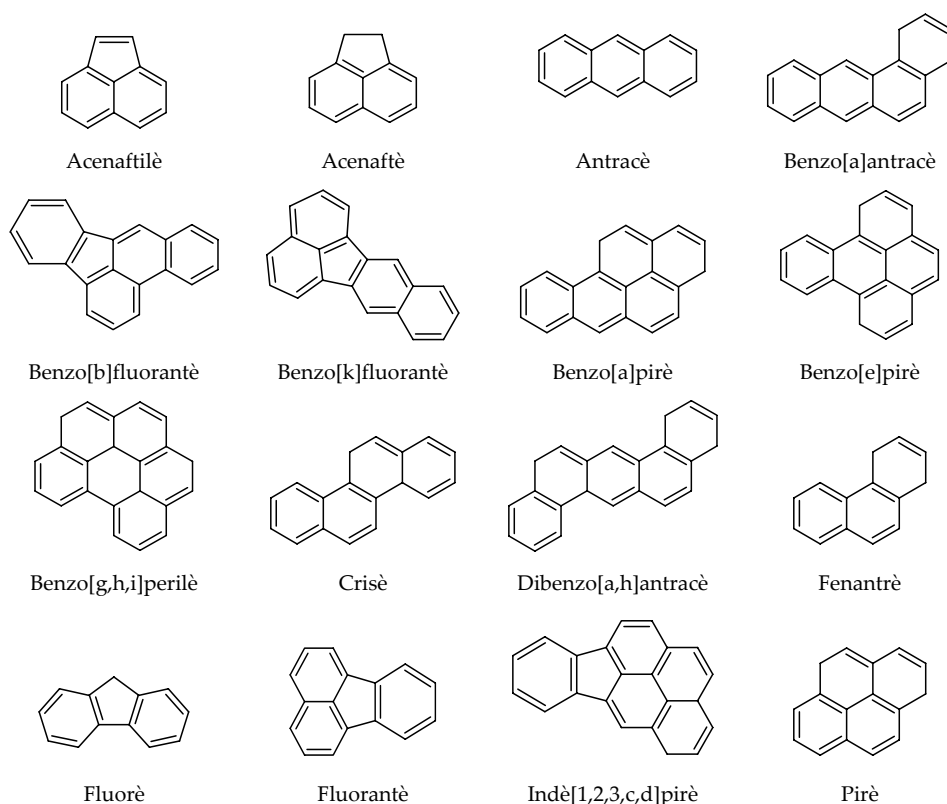
una contribució tres vegades superior que a l'hivern (40% i 13%, respectivament), influenciada per les condicions meteorològiques

També s'han realitzat estudis [81-83] en els quals s'han determinat aquests contaminants atmosfèrics en ambients tancats, com ara cases, oficines i vehicles, per tal d'observar i conèixer l'exposició a la qual s'està sotmès cap a aquests compostos, no només en espais oberts sinó també en ambients interiors. Diverses fonts d'emissió de VOCs es troben al fum del tabac, a les cuines domèstiques, als materials de construcció, entre d'altres, i aquest fet fa que hi hagi un especial interès per realitzar estudis centrats en espais on es puguin trobar aquests focus emissors. Gao et al. [84], per exemple, van estudiar la presència de determinats VOCs procedents d'indústries processadores de les fulles del tabac durant el procés d'assecat, en la qual van determinar 10 VOCs a nivells de concentració entre els 8,3 ng/g i els 141 ng/g. A més a més, Llusia et al. [85] van dur a terme un estudi sobre les variacions de les concentracions de diversos VOCs (terpens) a la zona de la Mediterrània. En aquest estudi es va tenir en compte la influència de les espècies vegetals dels diferents ecosistemes de la zona. Així doncs, es va observar que les emissions durant l'estiu eren 15 vegades superiors que a la primavera, influenciades per la incidència solar, tot i les petites variacions meteorològiques. D'altres estudis mostren la importància en la determinació dels nivells de VOCs en ambients portuaris i costers donades les activitats diàries que s'hi desenvolupen. Així doncs, Toll et al. [86] van realitzar un estudi a Barcelona en el qual s'emprava un model fotoquímic per tal d'avaluar la qualitat de l'aire de la zona i la influència que les emissions antropogèniques tenien sobre la presència de VOCs i NO<sub>x</sub>. En aquest estudi es va observar que al voltant del 50 % de les emissions de VOCs i CO es donaven per la presència del trànsit rodat que hi ha a la ciutat de Barcelona essent un 34 % de les emissions, d'origen biogènic.

### 1.2.3. Hidrocarburs aromàtics policíclics

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) representen un nombrós grup de substàncies que es caracteritzen per contenir dos o més anells aromàtics de benzè units entre ells. L'estructura aromàtica dels principals PAHs, com es pot observar a la figura 5, està constituïda principalment per hidrogen i carboni, però també derivats dels PAHs que presenten nitrogen (nitro-PAHs), sofre (sulfo-

PAHs) o d'altres. Els PAHs són substàncies lipofíliques, amb una gran afinitat pels greixos, que augmenta amb la massa molecular i també inestables fotoquímicament, de manera que es degraden amb la llum [87].



**Figura 5.** Estructures químiques dels 16 PAHs principals.

Els PAHs es formen quan s'apliquen temperatures altes a la matèria orgànica durant un període de temps llarg i per tant, aquesta acaba descomposant-se. Com a conseqüència d'aquest procés de piròlisi, els PAHs es poden trobar distribuïts en diferents matrius ambientals com ara a l'aire, al sòl, a les aigües, als sediments, als teixits biològics i fins i tot, als aliments [88-91].

A la taula 4 es mostra una llista dels 16 principals hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) considerats contaminants prioritaris i la classificació carcinògena segons la USEPA [92,93].

**Taula 4.** Pes molecular, nombre d'anells i classificació carcinògena per als 16 PAHs.

	Pes molecular (g/mol)	Nº d'anells	Classificació carcinògena*
Naftalè	128	2	2B <sup>a</sup>
Acenaftè	154	3	
Acenaftilè	152	3	
Fluorè	178	3	
Fenantrè	178	3	
Antracè	178	3	
Fluorantè	202	4	
Pirè	202	4	
Benzo[a]antracè	228	4	B2
Crisè	228	4	B2
Benzo[b]fluorantè	276	5	B2
Benzo[k]fluorantè	252	5	B2
Benzo[a]pirè	252	5	B2
Dibenzo[a,h]antracè	278	5	B2
Benzo[g,h,i]perilè	276	6	B2
Indé[1,2,3-c,d]pirè	276	6	B2

\* Classificació B2 com a probable carcinogen, segons la USEPA (US EPA, 1992).

<sup>a</sup> Naftalè, classificació grup 2B com a possible carcinogen [94].

Així doncs, a banda de les fonts naturals d'emissió d'aquests contaminants atmosfèrics, com ara els volcans o els incendis forestals, també es troben fonts de caràcter antropogènic com són els automòbils, els avions, els vaixells, les plantes de generació d'energia elèctrica, les incineradores de residus, les barbacoes, les calefaccions domèstiques o les plantes industrials, que empen derivats del petroli i del carbó en els processos de combustió. Per tant, degut a l'elevada densitat d'automòbils o fonts directes de combustió, es poden trobar concentracions elevades d'aquests contaminants atmosfèrics en diversos ambients [69]. Així doncs, les persones estan esposades a diverses fonts a partir de les quals s'emeten PAHs en dosis superiors a les recomanades.

L'exposició humana d'aquests compostos es dona principalment per inhalació o ingestió, tot i que també per via cutània. Un cop absorbits, es distribueixen per diversos òrgans i teixits, en especial aquells que presenten un contingut elevat en teixit adipós. Després d'haver estat incorporats a l'organisme, experimenten una oxidació enzimàtica, de tal manera que es converteixen en epòxids i en dihidrodiols. Aquestes espècies químiques es corresponen amb la forma genotòxica activa dels PAHs, les quals poden donar lloc a la formació d'adductes amb l'ADN i com a conseqüència, possibles mutacions genètiques, que poden comportar la formació de tumors malignes així com també, malformacions fetals. D'aquesta manera, els PAHs constitueixen un grup de compostos amb efectes mutagènics tot i que precisen d'activacions d'aquest tipus per tal de poder desenvolupar la seva acció sobre el material genètic [3,95-98].

Els efectes nocius dels PAHs depenen principalment de la seva estructura. Entre els més perjudicials es troba l'antracè, l'estructura bàsica del qual quan se li afegeix algun anell de benzè, pot comportar efectes cancerígens. Alguns exemples d'aquest fet es troben en el benzo[a]pirè i el dibenzo[a,h]antracè [99].

Diversos estudis [100-102] mostren que aquests compostos es troben principalment en aliments com ara els sucres i dolços, olis, greixos, llet i derivats làctics i en altres que han patit un procés de conservació de tipus fumat o bé es troben amb un excés de cocció incrementant-se així, el contingut en benzo[a]pirè (BaP) [103].

El BaP ha estat classificat segons la Directiva Europea 2008/50/EC amb un límit d'1 ng/m<sup>3</sup> a la fracció particulada de l'aire < 10 µm (PM<sub>10</sub>), degut als diversos efectes nocius, ja esmentats, que pot causar sobre la salut. D'acord amb la toxicitat d'aquests contaminants orgànics, es duen a terme estudis sobre els factors de risc als quals s'està exposat com a conseqüència de la presència de determinats PAHs a l'atmosfera [47,104,105]. En aquests estudis s'empra el BaP com a PAH de referència per tal de calcular els factors de toxicitat associats a cadascun dels PAHs. A la taula 5 es mostren els factors de toxicitat (TEF) per a cada PAH proposats per diversos autors. D'acord amb aquests factors de toxicitat, s'ha avaluat el risc al qual s'està exposat en diferents indrets, com ara a Saragossa [105], el Regne Unit [106], Tarragona [47], Corea [107], entre d'altres.

**Taula 5.** Factors equivalents de toxicitat (TEFs) proposats per cada PAH individual [107].

	Larsen and Larsen [87]	Nisbet and LaGoy [108]	USEPA (1984)	Muller [109]
Naftalè	0,001	0,001	0	
Acenaftè	0,001	0,001	0	
Acenaftilè	0,001	0,001	0	
Fluorè	0,0005	0,001	0	
Fenantrè	0,0005	0,001	0	0,00064
Antracè	0,0005	0,01	0	0,28
Fluorantè	0,05	0,001	0	
Pirè	0,001	0,001	0	0,001
Benzo[a]antracè	0,005	0,1	1	0,014
Crisè	0,03	0,01	1	0,026
Benzo[b]fluorantè	0,1	0,1	1	0,11
Benzo[k]fluorantè	0,05	0,1	1	0,037
Benzo[e]pirè	0,002		1	
Benzo[a]pirè	1	1	1	1
Dibenzo[a,h]antracè	1,1	1	1	0,89
Benzo[g,h,i]perilè	0,02	0,01	0	0,012
Indeno[1,2,3-c,d]pirè	0,1	1	1	0,067

Ramírez et al. [47] en l'estudi sobre l'avaluació del risc associat a l'exposició dels PAHs a la zona industrial de la ciutat de Tarragona van observar que el valor mig estimat es trobava per sobre del que recomana l'OMS i la USEPA ( $10^{-5}$  i  $10^{-6}$ , respectivament), tot i que comparant amb altres estudis, la contribució al risc estimat relacionat amb la probabilitat de contraure càncer de pulmó abans dels 70 anys era molt baixa i de l'ordre del valor obtingut en altres indrets com ara a Zaragoza [105], en la qual el risc estimat es trobava entre els  $4,7 \cdot 10^{-5}$  i els  $1,4 \cdot 10^{-4}$ , situant aquest interval entre els 4,7 casos i els 1,4 casos per cada 100.000 i els 10.000 habitants, respectivament.

En funció dels diferents graus de volatilitat, pesos moleculars i les seves característiques semivolàtils, aquest grup de compostos poden ser determinats a la fracció gasosa i a la fracció particulada de l'aire [48,110].

Estudis anteriors mostren que aquesta afinitat per trobar-se en cadascuna de les fraccions atmosfèriques esmentades es troba influenciada pel pes molecular de l'hidrocarbur i per tant també, pel nombre d'anells aromàtics que presenta a la seva estructura. Així doncs, tot i la influència de les condicions meteorològiques (temperatura, humitat, etc.), Ravindra et al. [111], Ramírez et al. [47] o bé Liu et al. [48] van demostrar que la fracció dels PAHs amb major pes molecular, com ara el fluorantè, el crisè, el benzo[b]fluorantè, el benzo[g,h,i]pirè, l'indè[1,2,3,c,d]pirè i el benzo[a]pirè acostumen a trobar-se en majors concentracions a la fracció particulada de l'aire, i la resta, com per exemple el fenantrè, a majors concentracions a la fracció gasosa de l'aire. Tot i que aquests contaminants atmosfèrics s'acostumen a trobar a distàncies poc allunyades del focus emissor, cal destacar que la capacitat que presenten per trobar-se adherits a la fracció particulada de l'aire provoca que en alguns casos, aquests compostos puguin ser transportats a través de l'aire, arribant a llocs distanciat als quals ha estat la seva font emissora i podent ser d'aquesta manera, un problema de tipus regional [47,112].

Es troben diversos estudis realitzats a Europa sobre les concentracions dels PAHs adherits a les partícules PM<sub>10</sub> en àrees urbanes, rurals i industrials a partir dels quals es poden comparar els valors obtinguts i observar quina és la variabilitat respecte als nivells de concentració trobats en funció de l'àrea d'estudi [113-118].

Tenint en compte la importància de controlar les concentracions de PAHs que es troben a l'atmosfera, aquests han estat estudiats en diverses ciutats del món. Demircioglu et al. [118] van estudiar la presència dels PAHs en zones urbanes i suburbanes de la ciutat de Turquia. En aquests estudi es van trobar valors de concentració gairebé tres vegades inferior a la zona suburbana que a la urbana, 12,3 ng/m<sup>3</sup> i 34,5 ng/m<sup>3</sup>, respectivament. Tanmateix, Kishida et al. [119] també van analitzar diverses mostres procedents de zones urbanes i residencials del Japó, en les quals es van observar valors de concentració a la zona urbana, dues vegades superiors als obtinguts a la zona residencial.

Fa uns anys, López et al. [114] van estudiar la presència d'hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) a la fracció PM<sub>10</sub> i a la fracció total (TSP) de la ciutat de A Coruña. Van observar que les concentracions trobades en aquesta ciutat eren superiors a les trobades en altres ciutats com ara Rio de Janeiro [120],

Caracas [121], Santiago de Chile [122], Barcelona [123], entre d'altres, ja que la zona de mostreig de A Coruña en la qual es van trobar els valors més alts de PAHs, estava situada molt propera a un focus emissor de caire antropogènic.

Guitart et al. [124] van estudiar els efectes que produïen l'acumulació dels PAHs a les aigües superficials de la Mediterrània i els intercanvis que es produïen amb l'aire. Així doncs, com a conseqüència de la influència de la zona portuària de Barcelona, es va observar que les concentracions dels PAHs van ser superiors en aquesta que en les altres zones de mostreig de la Mediterrània. Les concentracions totals de PAHs es van trobar entre els 44,7 ng/m<sup>3</sup> i els 49,6 ng/m<sup>3</sup> per a la fase particulada i la gasosa de l'aire, respectivament. Per altra banda, el fenantrè va ser un dels PAHs que es va trobar amb major freqüència en aquest intercanvi de fases en els dos períodes estudiats (estiu i hivern), com a conseqüència del seu grau de volatilitat i les seves característiques físico-químiques, en comparació amb d'altres PAHs com ara el pirè.

Aquests estudis són alguns dels exemples que es troben respecte a les concentracions de PAHs que es poden trobar en diferents ambients influenciats pel trànsit, la indústria petrolífera o d'altres, que fan que es trobin nivells elevats d'aquests contaminants a l'aire i per tant, sigui important avaluar la presència d'aquests en zones d'elevada activitat diària industrial o bé amb una gran influència de trànsit rodat com podria ser el cas de la zona del Port de Tarragona.

#### 1.2.4. Èsters de l'àcid ftàlic

Els èsters de l'àcid ftàlic són un grup de compostos químics molt emprats com a plastificants, els quals provenen de l'àcid ftàlic i corresponen a una família de compostos orgànics, l'estructura dels quals consta d'un grup èster dialquílic o alquílic/arílic de l'àcid 1,2-benzenocarboxílic. D'aquí en endavant s'anomenaran com a ftalats.

Quan els ftalats s'afegeixen als plàstics, afavoreixen que les molècules de polivinil llisquin les unes sobre les altres així com, ajuden a mantenir el color o la fragància de determinats productes i també, a incrementar la flexibilitat o el temps de vida d'alguns materials. Estan classificats com a compostos semivolàtils (pressions de vapor lleugerament superiors als 0,01 kPa) amb una solubilitat baixa en aigua i elevada en olis. Les propietats físiques i químiques

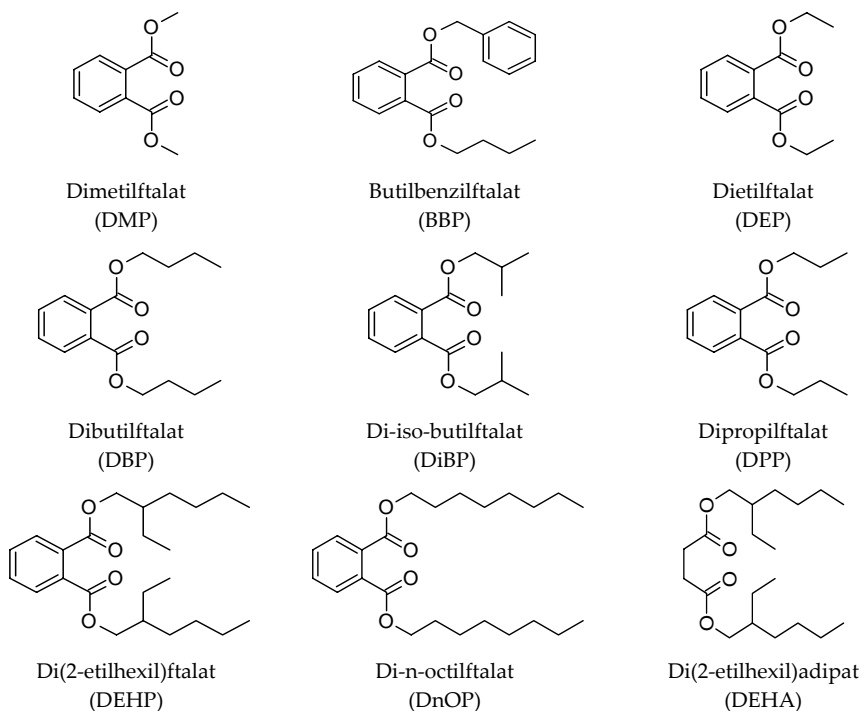


que tenen els ftalats es donen com a conseqüència de la presència del grup carboxílic polar que presenten, excepte quan els radicals són molt petits, com és en el cas dels grups etil i metil. Es caracteritzen per trobar-se en estat líquid i són incoloros i inodors, produïts a partir de la reacció de l'anhidrid ftàlic amb un alcohol d'entre sis i tretze carbonis. Acostumen a utilitzar-se com a dissolvents en perfumeria i pesticides (dietilftalat (DEP) i el dimetilftalat (DMP)), en cosmètics (esmalts d'ungles), en adhesius, en pigments de pintures, en catèters intravenosos i en joguines per als nens petits (di(2-etilhexil)ftalat (DEHP)). En aquest darrer cas, algunes d'aquestes joguines han estat sotmeses a diversos controls degut a la composició de ftalats amb la qual estaven fetes, ja que alguns comporten efectes nocius per a la salut [125,126].

Deguts als diferents usos que aquests compostos poden tenir, es poden trobar en diferents tipus de mostra com sediments [127,128], llots [127], pols [129,130], aigües residuals o de riu [131,132], a l'aire [133,134], etc.

Els ftalats més emprats són el dimetilftalat (DMP), el dietilftalat (DEP), el di-n-butilftalat (DnBP), el butilbenzilftalat (BBP), el di(2-etilhexil)ftalat (DEHP), el di-n-octilftalat (DnOP) juntament amb un altre tipus de plastificant que és el di(2-etilhexil) adipat (DEHA), les estructures dels quals es poden observar a la figura 6. Aquests compostos orgànics plastificants han estat classificats com a principals compostos contaminants, segons la US Environmental Protection Agency (USEPA) [2]. Tot i que actualment, en aire no es troben valors màxims establerts, per al cas del di(2-etilhexil)ftalat (DEHP) i el di(2-etilhexil)adipat (DEHA), la USEPA ha establert uns màxims de concentració permesa en aigua corresponents als 6 µg/L i els 0,4 µg/L, respectivament [126,135] i la Directiva 2005/84/CE estableix uns valors màxims referent a l'ús de plastificants (ftalats, entre d'altres) en joguines per a infants [136].

Degut al constant ús que se'n fa d'aquest grup de plastificants i per tant, l'exposició a la qual s'està sotmès, aquests contaminants orgànics són capaços d'arribar a les persones per diverses vies, ja siguin per ingestió, inhalació o bé per contacte amb la pell, essent aquestes dues vies les més susceptibles per a l'exposició de diversos ftalats, com ara el DEP, ja que aquest acostuma a trobar-se als sabons, xampús i els condicionadors del cabell.



**Figura 6.** Estructures químiques d'alguns ftalats i del di(2-etilhexil)adipat.

En canvi, altres ftalats com el DEHP, acostumen a entrar en contacte amb l'ésser humà per inhalació [125,137]. L'exposició a aquests contaminants orgànics es troba influenciada també per la capacitat que tenen de romandre al medi durant llargs períodes de temps [138,139].

Quan els ftalats són inhalats o bé ingerits per l'ésser humà, aquests són metabolitzats ràpidament, transformant-se en monoèsters, els quals depenent del ftalat del qual procedeixin, poden donar lloc també, a productes d'oxidació i per tant arribar a ser excretats. D'aquesta manera es poden eliminar una gran fracció dels ftalats que entren a l'ésser humà, tot i que aquesta fracció que pot romandre dins, pot comportar diversos efectes nocius [139]. En alguns casos, aquests compostos poden causar danys a l'esperma i també poden arribar a causar malformacions mutagèniques i fins i tot, provocar mutacions en el sexe de diversos animals [140]. Així doncs, estan classificats com a disruptors endocrins degut als efectes que poden causar sobre el sistema reproductiu i sobre el

desenvolupament sexual dels animals. A més a més, la USEPA va classificar el DEHP i el BBP com a possibles compostos carcinògens [135].

Així doncs, els ftalats poden presentar efectes de tipus carcinogen i també poden provocar malformacions dels fetus, problemes reproductius, lesions als testicles i/o al fetge, entre d'altres [126,141-143]. Tot i que a l'actualitat s'ha observat que els animals són més sensibles que els humans als efectes nocius per l'exposició d'aquests compostos [140].

D'acord amb la regulació sobre la presència dels ftalats a les joguines (<0.1%) [136], Ting et al. [144] van realitzar un estudi sobre la presència de determinats ftalats en el plàstic (PVC) de diverses joguines de nens. Els resultats de l'estudi realitzat van demostrar la presència dels sis ftalats regulats (DBP, DnOP, di-isonilftalat (DiNP), BBP i DEHP) en més de la meitat de les mostres [144].

Com s'ha esmentat anteriorment, degut a les seves característiques físicoquímiques, diversos estudis mostren que aquests compostos poden trobar-se adherits a la fracció particulada de l'aire. Així doncs, Rudel et al. [145], Mercier et al. [146], Ho et al. [147], entre d'altres, han estudiat la presència de diversos ftalats a la fracció particulada de l'aire tant interior com exterior. Aquests estudis demostren que els ftalats que acostumen a trobar-se a majors concentracions són el DBP, el DEHP, el DEP i el DiBP, destacant que aquestes concentracions, d'acord amb el que van presentar Rudel et al. [145], poden arribar a ser entre 4 vegades, per al cas del DEP i 100 vegades, per al DiBP, superiors en ambients interiors que en exteriors.

No obstant, aquests compostos han estat poc estudiats a la fracció gasosa de l'aire. Tienpont et al. [133] van observar que els ftalats acostumen a trobar-se també en majors concentracions en ambients interiors que en exteriors, essent en aquest tipus de mostres el DEHP, el compost que es troba amb major freqüència, tot i que també és habitual trobar-lo en altres tipus de mostra, com és el cas de la pols domèstica. Abb et al. [129] van estudiar la presència de diversos ftalats a la pols domèstica on la major concentració trobada va ser per al DEHP (604 mg/kg), concentració que concorda amb els resultats presentats en anteriors estudis [148-151].

Així doncs, degut als efectes que poden causar sobre la salut o bé sobre els animals, les diverses fonts a partir de les quals es poden emetre aquests compostos i la capacitat que tenen de traslladar-se fins a llocs allunyats dels focus emissors, és interessant avaluar els nivells en els quals es troben al medi atmosfèric.

### 1.2.5. Èsters de l'àcid fosfòric

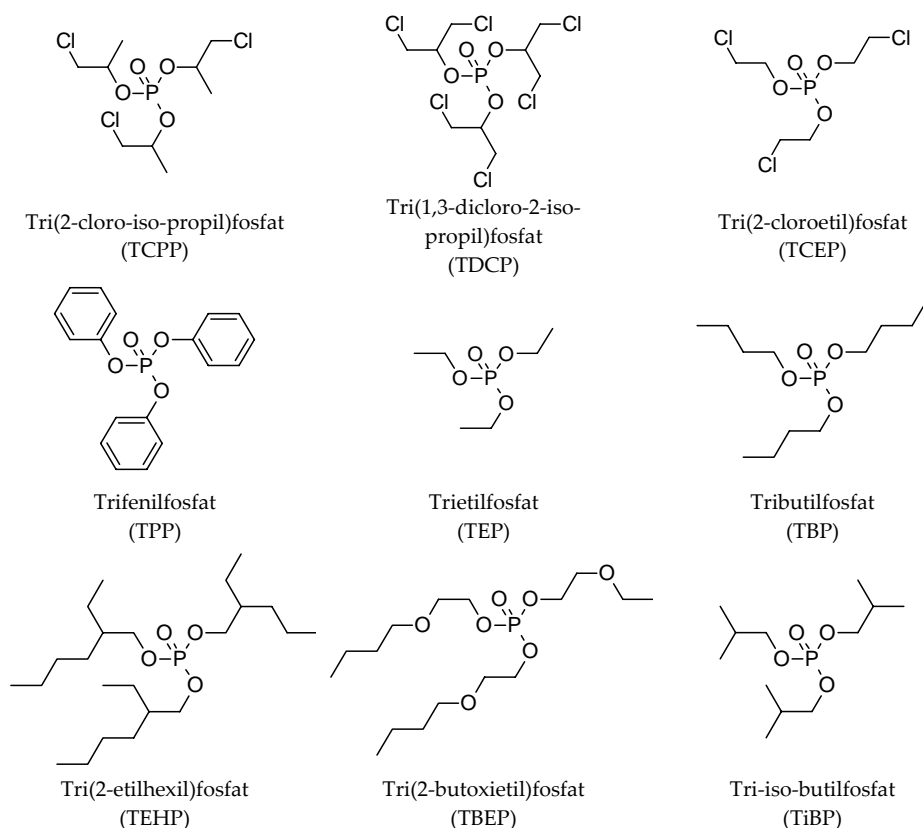
Els èsters de l'àcid fosfòric són derivats de l'àcid fosfòric, al qual se li ha afegit una cadena de tipus alquílic, obtenint per exemple el tri-n-butilfosfat (TnBP), una cadena de tipus halogenada, obtenint per exemple el tris(2-cloroetil) fosfat (TCEP) o bé de tipus aromàtic, com seria el cas del trifenilfosfat (TPP). Aquests compostos són un grup de contaminants orgànics també coneguts amb el nom de trièsters de l'àcid fòlic o organofosfats, que serà com s'anomenaran d'ara en endavant. A la figura 7 es presenten les estructures químiques d'alguns organofosfats.

Els organofosfats s'acostumen a emprar com a retardants de flama i plastificants en una gran varietat d'usos industrials. S'afegeixen a diversos productes com ara materials de construcció, tèxtils o abrillantadors de sòls, entre d'altres, amb la finalitat d'alterar les propietats físiques del producte inicial i per tant, aconseguir-ne d'altres de major resistència, estabilitat i mal·leabilitat [152-155].

En funció de les condicions de pressió i temperatura, els organofosfats són capaços de migrar des dels materials en els quals es troben i per tant, poden estar presents a l'atmosfera, generalment a baixes concentracions.

El trifenilfosfat (TPP) per exemple, és un organofosfat emprat com a retardant de flama en diversos materials, com ara les unitats de vídeo i també, com a plastificant al PVC [156]. En contacte amb la pell, pot provocar dermatitis i també pot presentar efectes inhibidors sobre les funcions cel·lulars [157].

Per altra banda, s'ha estudiat que el tris(2-cloroetil)fosfat causa efectes tòxics a les rates [158] i el tris (2-cloropropil) fosfat pot fer deprimir la fertilitat d'alguns animals [159,160].



**Figura 7.** Estructures químiques d'alguns organofosfats.

Hi ha pocs estudis realitzats sobre els efectes que causen els organofosfats sobre la salut, però les recomanacions de l'OMS, ja indiquen que alguns organofosfats poden causar efectes negatius sobre la salut, com el trialquil i el tris(cloroalquil)fosfat [161-163], tot i que cal destacar que fins al moment no s'ha establert cap recomanació pel que fa als nivells recomanables per sobre dels quals no s'haurien de trobar a l'atmosfera ni a l'aigua.

Tenint en compte la bibliografia actual, aquests compostos són susceptibles de ser trobats en diversos tipus de mostra, ja que han estat determinats en orina [164], aigües superficials [165], sediments [166], la fracció particulada de l'aire [167,168] i amb menor freqüència, a la fracció gasosa de l'aire [169,170].

Recentment, Möller et al. [168] van determinar alguns organofosfats com ara el tri-iso-butilfosfat (TiBP), el TnBP, el TPP, el tricloroetilfosfat (TCEP), entre

d'altres, a la fracció particulada de l'aire de l'oceà Pacífic i l'Índic i també en diverses ciutats properes a aquests oceans. A partir d'aquest estudi es va observar que els organofosfats que es trobaven a majors concentracions eren el TCEP, el TnBP i el TCPP, sobretot a la ciutat d'Oslo (Noruega), arribant a obtenir valors de concentració de fins als 6.200 pg/m<sup>3</sup>, per al cas del TCEP.

D'altres autors com ara Bergh et al. [170], Sánchez et al. [171], Reemtsma et al. [172], entre d'altres, han determinat alguns organofosfats a la fracció particulada de l'aire també, però procedent d'ambients interiors, com ara llocs de treball, laboratoris, centres de bellesa, etc. En aquests estudis, el TCEP ha estat l'organofosfat que s'ha determinat a majors concentracions, ja que d'acord amb l'estudi emprat per Reemtsma et al. [172], aquest organofosfat està considerat com un dels més persistents i amb efectes de tipus cancerigen, el qual cal controlar [135].

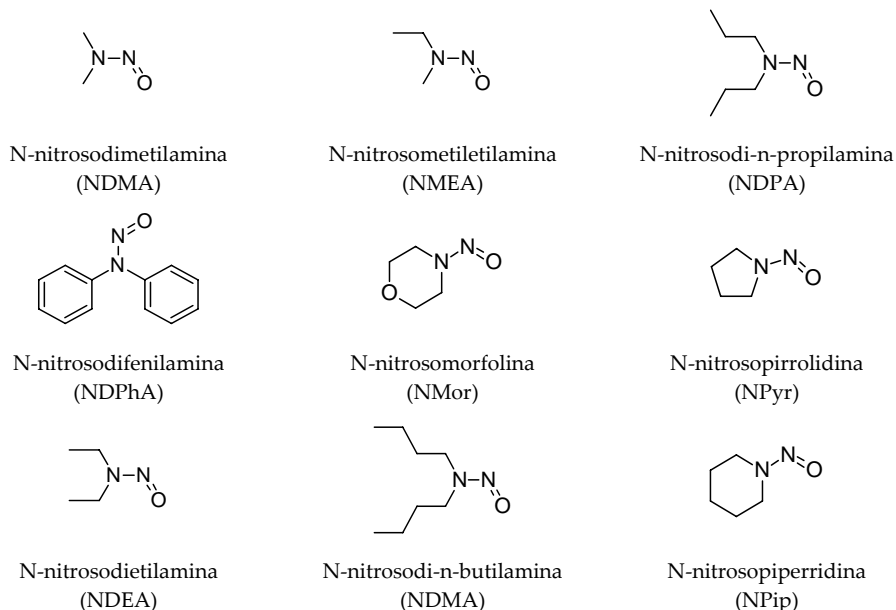
Per altra banda, Bergh et al. [169] i Sjödin et al. [173] van determinar alguns organofosfats a la fracció gasosa de l'aire d'ambients interiors. En aquests estudis es va observar que els compostos que es detectaven a majors concentracions eren per una banda el TiBP i el TBP (12 ng/m<sup>3</sup> i 11 ng/m<sup>3</sup>), en uns apartaments d'una ciutat de Suècia i per altra banda, el TPP (12-40 ng/m<sup>3</sup>) va ser un dels organofosfats amb majors valors de concentració en una planta de productes electrònics.

D'acord amb la bibliografia actual, pocs són els estudis referents a la determinació dels organofosfats en mostres d'aire exterior. Tot i això, cal tenir present com s'ha esmentat anteriorment, que aquest grup de compostos comporten diversos efectes nocius per a la salut, els animals i el medi ambient i per tant, cal conèixer els nivells en els quals es troben a l'atmosfera.

### **1.2.6. Nitrosamines i nicotina**

Les nitrosamines són un grup de compostos que es formen quan una amina secundària reacciona amb un nitrit, en condicions de pH àcid. Un excés d'ió nitrat a l'aigua i als aliments poden comportar la formació de l'ió nitrit, el qual en presència d'una amina, com s'ha esmentat, pot donar lloc a la formació de les N-nitrosamines. Aquests compostos es caracteritzen per ser amines terciàries amb un nitrogen com a àtom central. Aquest nitrogen central es troba unit a dos grups

orgànics (R i R') i a una unitat d'enllaç doble formada per nitrogen i oxigen (grup nitro  $-N=O$ ). A la figura 8 es poden observar l'estructura d'algunes N-nitrosamines.



**Figura 8.** Estructures químiques d'algunes nitrosamines.

Diversos estudis mostren que aquests contaminants orgànics acostumen a trobar-se en diverses mostres, com ara en aliments (conservants) [174], a l'aigua potable i plantes de tractament d'aigua [175-177], als materials plàstics [178], com a subproductes de desinfecció a les piscines [175], a la pols [179], al fum del tabac [179], etc.

Les N-nitrosamines també poden formar-se com a conseqüència de les reaccions dels nitrats en un medi àcid. Així doncs, quan s'ingereixen aliments que han estat sotmesos a processos de curació, com els embotits, en arribar a l'estómac pot tenir lloc la formació de les N-nitrosamines.

En alguns casos i deguts als diversos estudis realitzats sobre aquest fet, s'ha afegit algun tipus de vitamina (C o E) a la carn, per tal de bloquejar la formació d'aquestes N-nitrosamines tan perjudicials per a l'ésser humà. Una altra de les fonts a partir de les quals es consumeixen grans quantitats de nitrats i per tant, dona lloc a una major probabilitat de formar-se les N-nitrosamines, com per

exemple NDMA, són els formatges, ja que aquests quan es sotmeten als processos de curació, se'ls afegixen grans quantitats de nitrats. És freqüent també, trobar N-nitrosamines, com és el cas de la NDMA, com a subproducte de les amines emprades en la fabricació de pneumàtics de cautxú, en pells i en pesticides [180].

A més de generar-se N-nitrosamines als aliments i als processos industrials, també és important destacar que es troben en diverses plantes de tractament d'aigües residuals, com a conseqüència de la formació d'aquestes durant els processos de desinfecció. Per al cas de la NDMA, anteriorment comentada, la seva formació en aigües de consum està associada amb les reaccions dels precursors de nitrogen orgànic amb la cloroamina, convertint-se llavors en potencials productes de desinfecció [181,182].

També es troben altres fonts com ara els plàstics, els polímers provinents de processos industrials i els combustibles per a coets a través dels quals per l'oxidació incompleta de les hidrazines, es poden emetre diverses N-nitrosamines a l'atmosfera [178].

La importància de l'estudi d'aquest grup de compostos es troba en el seus efectes nocius per a la salut, ja que segons la USEPA, es troben classificats dins del grup B2, com a possibles compostos cancerígens [92] ja que són capaços de transferir un grup metil (-CH<sub>3</sub>) al nitrogen o a l'oxigen de la base de l'ADN i per tant, alterar el codi per a la síntesi de proteïnes de la cèl·lula [36]. Així doncs, tot i que en l'actualitat les N-nitrosamines no es troben regulades a l'aire, sí que es recomana controlar els nivells de concentració en ng/L a l'aigua de consum [174,176,177]. Aquests nivells màxims de concentració corresponents a diverses N-nitrosamines són de 20, 70, 600, 2000 i 700 000 ng/L per a la N-nitrosodiethylamina (NDMA), la N-nitrosodibutilamina (NDBA), la N-nitrosopirrolidina (NPyr) i la N-nitrosodifenilamina (NDPhA), respectivament [174,183].

La nicotina és caracteritza per ser un compost orgànic molt abundant, que donades les seves característiques físicoquímiques, acostuma a estudiar-se conjuntament amb les N-nitrosamines. Com ja és conegut, la nicotina prové del fum del tabac i té la capacitat de reaccionar amb els principals contaminants atmosfèrics, com ara l'ozó i els òxids de nitrogen, i generar també els compostos



derivats de la nicotina, com són la N'-nitrosonornicotina (NNN), la N'-nitrosoanabasina (NAB), la N'-nitrosoanatabina (NAT), entre d'altres.

Les principals vies d'exposició de la nicotina i els seus derivats es donen per inhalació del fum el tabac, ja siguin persones fumadores o no. Quan el fum del tabac entra en contacte amb el medi atmosfèric, aquest es dilueix i es dispersa juntament amb el vapor de l'aire, de tal manera que roman al medi de forma que qualsevol persona, ja sigui infant o adult és susceptible de respirar-ho.

Quan es respira aquest tipus de fum i per tant les substàncies químiques que el componen, arriben a l'ésser humà diversos contaminants amb efectes molts perjudicials per a la salut, entre els quals es destaquen els de caràcter mutàgenic i cancerígen.

Sleiman et al. [184], Piade et al. [185] i Brunnemann et al. [186] van analitzar mostres de fum de tabac en diversos indrets tancats i pobres de ventilació, com ara oficines, bars i restaurants. En aquests ambients, es van trobar nivells de concentració de NNN entre 0 i 23 ng/m<sup>3</sup> i entre 0 i 24 ng/m<sup>3</sup> per al cas de la 4-(metilnitrosoamino)-1-(3-piridil)-1-butanona (NNK). A partir d'aquests nivells de concentració trobats, es mostra una clara evidència de l'exposició a la qual es pot estar sotmès en espais tancats en els quals hi ha la presència de fum de tabac. Tanmateix, es troben diversos estudis sobre la presència de la nicotina i els seus derivats en ambients oberts. D'acord amb la recent llei implantada sobre la prohibició de fumar en espais tancats, López et al. [187] van dur a terme un estudi en el qual es va determinar la presència de la nicotina en les parts externes de diversos restaurants de Catalunya, Madrid i Galícia per tal de veure la influència que tenia el fet de fumar immediatament a les zones externes dels locals. Així doncs, es va observar que el fet que els clients fumessin en aquest espai influenciava clarament en la presència de la nicotina a la zona interna, provocant per tant, nivells elevats d'aquest compost.

També, es troben diversos estudis realitzats sobre la pols, a partir dels quals es pot arribar a conèixer els nivells als quals es pot estar exposat, ja sigui en ambients on hi ha fumadors constantment com si no hi ha, o si en algun moment hi ha hagut [188-191]. Ramírez et al. [179] van analitzar mostres de pols d'espais on es fumava i d'altres on no, a partir de les quals es van obtenir també nivells màxims de concentració de nicotina al voltant dels 21,6 µg/g i 2,83 µg/g, respectivament. Així doncs, com era d'esperar, els valors de concentració

obtinguts van arribar a ser 7 vegades superiors en espais en presència de fumadors que on no hi havia. Per altra banda, Matt et al. (2004) [192] van estudiar també la presència de la nicotina en la pols domèstica de Sant Diego (USA) on els nivells de concentració dels espais on no hi havia fumadors van ser entre 1,5 i 2,6 vegades inferiors als valors trobats a partir dels estudis realitzats a Europa per Hein et al. (Dinamarca, 2001) [193] i Willers et al. (Suècia, 2004) [194] i entre 3 i 6 vegades inferiors per al cas de les mostres de pols on hi havien fumadors.

Cal destacar que no es troben molts estudis sobre la determinació de les N-nitrosamines en mostres d'aire, ja sigui en la fracció particulada de l'aire o en la fracció gasosa, ja que la gran majoria d'estudis se centren en la nicotina i els seus derivats, com s'ha comentat anteriorment. Tot i això, Monarca et al. [195] van determinar alguns PAHs i N-nitrosamines (la NDMA i la NMor) procedents de les emissions atmosfèriques d'una indústria destinada a la fabricació de gomes. En aquest estudi, es va observar que la NDMA i la NMor eren detectades en totes les mostres d'aire (0,14-0,98  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 0,77 i 2,40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivament), destacant per tant que aquestes dues N-nitrosamines es caracteritzen per ser unes de les més persistents i emprades en diversos usos.

Així doncs, és interessant avaluar les concentracions de les N-nitrosamines i la nicotina a l'atmosfera i en concret, en ambients exteriors, ja que fins ara han estat poc estudiats.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

### **1.3. Determinació de contaminants atmosfèrics**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

L'atmosfera és un medi complex i heterogeni format per un conjunt de gasos i partícules que es troben sotmesos a un seguit de continus canvis. Així doncs, aquests canvis es veuen influenciats per diversos factors, entre els quals es troben les condicions meteorològiques (temperatura, vents predominants, humitat, pressió, precipitacions, entre d'altres), els processos de difusió i la reactivitat de les substàncies que s'hi troben presents i això comporta una dificultat en el moment del mostreig del medi atmosfèric. Així doncs, existeixen diverses tècniques de mostreig i d'anàlisi [196] a partir de les quals es poden minimitzar les dificultats que es presenten en les diferents etapes del procés analític.

En alguns casos com ara els compostos majoritaris ( $\text{NO}_x$ , el  $\text{SO}_2$ , el  $\text{CO}$ , l' $\text{O}_3$ , les partícules en suspensió ( $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$ ), entre d'altres), s'empren mètodes automàtics de mostreig i anàlisi que permeten una determinació continua [50,55,197]. En el cas dels contaminants orgànics, la seva determinació és més complexa. A més, cal tenir present els baixos nivells de concentració als quals es troben i per tant, la necessitat d'emprar tècniques de preconcentració que permeten obtenir baixos límits de detecció.

Per tal de poder determinar aquells compostos que es troben a l'atmosfera en major freqüència com ara s'empren normalment mètodes automàtics que permeten una determinació continuada. L'aire mostrejat en aquests casos és analitzat amb la finalitat de poder determinar els nivells de concentració en els quals es troben aquests contaminants atmosfèrics.

Cal diferenciar també entre la determinació de contaminants orgànics en les dues fraccions atmosfèriques, la fracció gasosa i la fracció de la matèria particulada. En els darrers anys s'han realitzat diversos estudis per a la determinació de contaminants orgànics a la fracció gasosa de l'aire. Uns dels mètodes més estudiat ha estat l'enriquiment de compostos orgànics en adsorbents sòlids [196,198]. Aquests mètodes d'enriquiment en adsorbents sòlids permeten dur a terme el mostreig i la preconcentració de la mostra d'aire en un sol pas, minimitzant-se així les pèrdues que comporta el procediment analític. Cal tenir present que l'elecció de l'adsorbent sòlid adient serà un dels factors més importants per tal d'assegurar la retenció dels compostos atmosfèrics a estudiar.

En canvi, quan s'estudia la fracció particulada del medi atmosfèric, és habitual la retenció de les partícules en filtres de fibra de quars (QFFs), dels quals caldrà

extraure els analits d'interès emprant tècniques d'extracció que habitualment requereixen l'ús de solvents orgànics [40,145].

El procés d'extracció dels compostos que queden retinguts als adsorbents sòlids es pot realitzar per mitjà d'una extracció líquida o bé per desorció tèrmica [39,107,199]. Quan s'estudien compostos amb un elevat grau de volatilitat, com ara els compostos orgànics volàtils (VOCs), és habitual emprar la tècnica de desorció tèrmica. Tot i que aquesta tècnica és emprada habitualment per a la determinació de compostos volàtils, diversos estudis demostren la possibilitat d'emprar-la en la determinació de compostos semivolàtils. [133]. Per exemple, Ramírez et al. [200] van determinar diversos compostos que es troben als productes d'higiene personal en mostres d'aire d'ambients interiors i exteriors, comparant l'ús d'adsorbents sòlids i per mitjà de la tècnica de la desorció tèrmica. D'aquesta manera, es va optimitzar un mètode d'anàlisi per aquest grup de contaminants atmosfèrics obtenint valors de recuperació superiors al 90 % per a tots els compostos.

Tenint en compte el que s'ha comentat anteriorment referent al mostreig d'aire i la necessitat de realitzar un pas d'enriquiment d'aquest, cal emprar també tècniques d'anàlisi eficients i sensibles per tal de poder realitzar una correcta identificació i quantificació del compostos a estudiar. Per tant, d'acord amb aquests requeriments, és necessari, com ja s'ha esmentat, emprar tècniques instrumentals que permetin arribar a baixos límits de detecció i de quantificació per tal de dur a terme una anàlisi acurada. Així doncs, quan es determinen compostos volàtils i també semivolàtils, una de les tècniques analítiques més emprades és la cromatografia de gasos (GC). Tot i que en alguns casos, depenent de les propietats físicoquímiques dels compostos, com la polaritat dels mateixos i el grau de volatilitat, la cromatografia de líquids (LC) també s'empra per a la determinació de diversos grups de compostos semivolàtils [201]. Cal emprar també tècniques de detecció sensibles i selectives per tal de poder determinar els contaminants atmosfèrics als baixos nivells que es troben presents. Així doncs, és freqüent emprar l'espectrometria de masses (MS), ja sigui acoblada al sistema de cromatografia de líquids (LC-MS) o bé al de cromatografia de gasos (GC-MS) [202].

Estudis recents avaluen l'ús de diverses tècniques per a la determinació de compostos volàtils i semivolàtils en mostres d'aire [202-204]. Per exemple, Kröl

et al. [201] van publicar un article de revisió en el qual es presenten diverses tècniques analítiques per a la determinació de compostos semivolàtils en mostres d'aire. A continuació es presenta una de les taules de l'esmentada publicació (taula 6). Així doncs, es presenta una classificació dels diversos grups de compostos orgànics semivolàtils, la tècnica instrumental més emprada, el mètode d'identificació que es duu a terme i el nivell de sensibilitat de cadascuna. En aquesta taula es pot veure com la GC-MS és la tècnica predominant i que presenta bona sensibilitat.

**Taula 6.** Classificació dels diferents grups de compostos orgànics, tècnica instrumental emprada, mètode d'identificació i nivell de sensibilitat [201].

Grup de compostos	Tècnica instrumental	Identificació	Sensibilitat
PAHs	HPLC-UV	Espectre UV	++
	HPLC-FLD	Espectre Fluorescència	++
	GC-ITMS	Massa molecular	+++
	GC-MS (SIM)	Massa molecular	++
	GC-FID	Temps de retenció	+
PCBs	GC-QqQ-MS/MS	Ions producte caracterítics	+++
	GC-HRMS	Massa molecular exacta	+++
	GC-ECD	Temps de retenció	+
Pesticides	HPLC-UV	Espectre UV	++
	GC-ECD	Temps de retenció	+
	GC-TCD	Diferència de conductivitat tèrmica	+
PBDEs	GC-ECNI-MS	Ió bromur	+++
	GC-EL-HRMS	Massa molecular exacta	+++
	GC-EL-MS	Massa molecular	++
	GC-ITD-MS/MS	Ions producte caracterítics	+++
	GC-QTrap-MS/MS	Ions producte caracterítics	+++
	GC-ECD	Temps de retenció	+
	LC-APCI-MS	Massa molecular	++
POPs	GC-NPD	Temps de retenció	+
	GC-FPD	Temps de retenció	+
	GC-EL-MS	Massa molecular	++
	GC-ECNI-MS	Massa molecular	+++
PFCs i fragàncies	GC-EL-MS	Massa molecular	++
	GC-TD-MS	Massa molecular	++
	GC-ES-MS/MS	Ions producte caracterítics	+++



En aquest apartat es descriuran els tipus de mostreig (actius i passius) i les tècniques d'extracció i determinació de contaminants orgànics en mostres d'aire (fracció particulada i fracció gasosa), així com els avantatges i inconvenients pel que fa al seu ús.

### 1.3.1. Tècniques de mostreig

Com s'ha comentat anteriorment, el medi atmosfèric està sotmès a un continu procés de canvis els quals poden provocar que es produeixin episodis en els quals les concentracions de diversos contaminants atmosfèrics siguin més elevades. Habitualment l'ordre de concentració en el qual acostumen a trobar-se es situa a nivells de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  o  $\text{ng}/\text{m}^3$ , fet que suposa una problemàtica per al moment de la seva determinació.

Per poder determinar els contaminants atmosfèrics i solucionar o minimitzar els problemes que esdevenen durant la seva determinació, es duen a terme diverses alternatives. Des de fa temps, s'han desenvolupat mètodes d'anàlisi en línia per dur a terme monitoritzacions en temps real i de forma continuada. Un exemple es troba en la determinació dels contaminants majoritaris ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ , entre d'altres) com s'ha esmentat anteriorment. Però, en la determinació d'altres grups de contaminants atmosfèrics com ara els VOCs, els PAHs, entre d'altres, és necessari emprar tècniques de mostreig i preconcentració alternatives per tal de desenvolupar mètodes d'anàlisi de major sensibilitat.

Per tal d'escollir quin procediment de mostreig i d'anàlisi que cal emprar s'han de tenir en compte les característiques dels compostos (volatilitat, pes molecular, polaritat,...), la fracció atmosfèrica que s'analitzarà (fracció gas o matèria particulada), els nivells de concentració en els quals s'acostumen a trobar els compostos a estudiar.

A continuació es comentaran les tècniques de mostreig d'aire (fracció gasosa i fracció particulada) més emprades, així com els seus avantatges i inconvenients respecte a altres tècniques de mostreig.

## Mostreig d'aire

Algunes de les tècniques que s'acostumen a emprar per tal de realitzar un mostreig d'aire són l'ús de contenidors com ara bosses de plàstic, contenidors metàl·lics o *canisters*, bulbs de vidre i xeringues per gasos, tot i que els més emprats són les bosses de plàstic i els *canisters* o contenidors metàl·lics [205,206].

Pel que fa a les bosses de plàstic, aquestes poden estar fetes amb Tedlar (fluorur de polivinil, PVF), Tedlar aluminitzat, Teflon (politetrafluoroetilè) o bé amb Nalofan [207]. A la figura 9 es mostren dues imatges de dos tipus de contenidors per al mostreig d'aire, la bossa de tipus Tedlar i el contenidor metàl·lic.

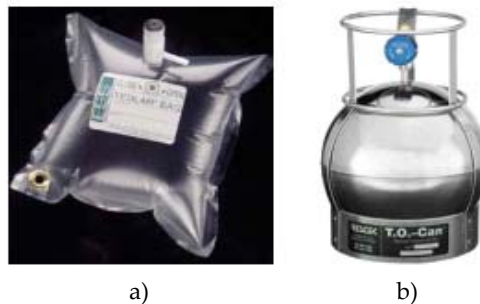


Figura 9. a) Bossa tipus Tedlar, b) Contenidor tipus *Canister*.

Les bosses de plàstic tenen l'avantatge que són econòmiques, fàcils d'utilitzar i degut a les diverses mides que poden presentar, permeten el mostreig de grans volums d'aire (0,5 - 100L). A més a més, poden ser reutilitzades (després de netejar-les amb corrent de nitrogen). Per contra, presenten el desavantatge que els compostos no es mantenen estables en períodes superiors a les 48 hores [206], ja que, segons diversos estudis realitzats sobre el comportament dels VOCs mostrejats en bosses d'aquest tipus, poden presentar possibles problemes d'humitat i permeabilitat [208,209]. Per altra banda, amb l'ajut de bombes de flux combinat es poden obtenir mostres en diferents períodes de temps i també realitzar anàlisis per replicat. Però aquests mètodes també presenten alguns desavantatges, com són les possibles interferències que es poden presentar amb les parets del recipient de mostreig o bé els processos de condensació [208].

Per altra banda, com s'ha comentat anteriorment, es poden emprar contenidors metàl·lics, tipus *canisters* per al mostreig d'aire, però en aquest cas, el cost d'aquest material acostuma a ser més car que el de les bosses de plàstic. Tot i que hi ha mètodes (TO-14A, TO-15) recomanats per la USEPA relacionats amb l'ús dels *canisters* per al mostreig de compostos orgànics volàtils no polars [204,210,211], no és recomanable emprar aquest tipus de material quan es volen determinar hidrocarburs de cadena llarga, ja que existeix la possibilitat de que la superfície interna presenti reactivitat i per tant, es produeixin problemes addicionals de contaminació de la mostra [205,206,211].

### **Enriquiment en adsorbents sòlids**

L'enriquiment en adsorbents sòlids és una de les tècniques de mostreig més emprada, especialment en la monitorització de compostos orgànics volàtils [212,213], degut a la seva versatilitat i senzillesa en el moment d'emprar-la i la possibilitat de mostrejar majors volums d'aire que en el cas dels *canisters* [214]. També permet realitzar el mostreig i l'enriquiment en un sol pas afavorint d'aquesta manera, la determinació dels compostos a baixes concentracions [196].

Per tal de dur a terme un adequat mostreig i assegurar l'adsorció dels anàlits, cal seleccionar l'adsorbent o grup d'adsorbents adients d'acord amb les característiques dels compostos a estudiar (polaritat, volatilitat, pes molecular, etc.) [196].

Per tant, un dels factors decisius en aquesta etapa seran l'elecció de l'adsorbent adequat tenint present les característiques d'aquest com són: la seva àrea superficial, la força d'adsorció, l'estabilitat tèrmica de l'adsorbent, el grau d'hidrofòbia, la possible degradació dels compostos a l'adsorbent i per tant els posteriors efectes de contaminació així com el mètode de desorció que s'aplicarà posteriorment [215].

Es troben diversos tipus d'adsorbents sòlids en funció del material amb el qual estan fets, com ara adsorbents de tipus inorgànic en els quals l'adsorbent està format per gel de sílice, òxids d'alumini, florissil (òxid de magnesi) o bé tamisos moleculars. Aquests tipus d'adsorbents, amb excepció dels que estan fets amb tamisos moleculars o carbó, són de caràcter dèbil amb un àrea superficial que oscil·la entre els 300-800 m<sup>2</sup>/g en el cas del de gel de sílice i aproximadament de

300 m<sup>2</sup>/g per als formats per òxids d'alumini i florissil. En el cas dels adsorbents preparats amb tamisos moleculars, la seva àrea superficial oscil·la entre els 500-800 m<sup>2</sup>/g. Tots aquests adsorbents sòlids són compatibles amb la tècnica de desorció líquida. Pel que fa a l'estabilitat tèrmica, es troba per sota dels 400 °C en el cas del de gel de sílice i els d'òxids d'alumini i una temperatura superior als 400 °C en els altres (tamisos moleculars i florissil) [196]. Pel que fa a les seves característiques, els de gel de sílice, els d'òxids d'alumini i els de florissil, presenten una elevada afinitat per l'aigua i per tant s'empren quan es treballa amb compostos d'elevada polaritat [216].

Pel que fa als adsorbents de carbó, poden estar preparats amb carbó grafit, carbó vegetal o bé carbó formant tamisos moleculars. En aquests casos, la interacció de l'adsorbent pot ser mitjana, forta, o bé molt forta. Els tres tipus d'adsorbents de carbó són estables a temperatures superiors als 400 °C i presenten una àrea superficial que oscil·la entre els 800-1200 m<sup>2</sup>/g, 12-100 m<sup>2</sup>/g i els 400-1200 m<sup>2</sup>/g, respectivament. Quan es treballa amb desorció líquida s'acostumen a emprar els adsorbents preparats amb carbó vegetal i carbó amb tamisos moleculars, essent aquests darrers emprats també en desorció tèrmica, com en el cas dels de carbó grafit. Tots ells estan indicats per treballar amb compostos entre baixa i mitjana polaritat [217].

També es troben els adsorbents de tipus polimèric, l'adsorbent dels quals acostuma a ser una barreja de polimers (estirè-divinilbenzè o polivinilpirrolidona, coneguts també com a PoraPak, Cromosorb i XADs). Aquest tipus d'adsorbents presenten una interacció mitjana, una àrea superficial que oscil·la entre 300-800 m<sup>2</sup>/g i són de tipus hidrofòbic. Així doncs, són adequats per treballar amb desorció líquida i tèrmica, presentant estabilitat tèrmica fins a temperatures de 250 °C. Altres adsorbents de tipus polimèric són els de Tenax (òxid de polifenilè), de polidimetilsiloxà (PDMS) i les escumes de poliuretà (PUF) [196,218].

Michulec et al. [219] van establir una classificació dels diversos tipus d'adsorbents sòlids emprats per a determinar contaminants atmosfèrics per desorció tèrmica, la qual es mostra a la taula 7. Així doncs, d'acord amb aquesta classificació es pot observar el grup al qual pertanyen els diversos tipus d'adsorbents sòlids, així com el grup de compostos per al qual és més adient el seu ús.

**Taula 7.** Exemples d'adsorbents emprats en adsorció/desorció tèrmica [219].

<b>Categoria</b>	<b>Adsorbent sòlid</b>	<b>Tipus de contaminant</b>	<b>Referència</b>
Polimèric	Tenax GR	VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[220]
	Tenax TA	VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[220]
		VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[221]
		VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[222]
		BTEX	[223]
		Compostos aromàtics i alacans lineals	[224]
Carbó grafit	Carbotrap	VOCs (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	[225]
		VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	
		VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[220]
		VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[226]
		VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[226]
	Carbotrap B	Compostos semivolàtils	[227]
	Carbotrap C	VOCs (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	[225]
		VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[220]
		VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[220]
Tamisos moleculars (carbó)	Carbosieve S-III	VOCs (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	[226]
	Carboxen 569	VOCs (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	[225]

Tant els adsorbents de Tenax com els de polidimetilsiloxà (PDMS) són estables a temperatures inferiors als 320 °C i es poden emprar quan s'estudien compostos semivolàtils, ja que presenten una força d'interacció de caràcter mitjà essent compatibles també amb la tècnica de desorció tèrmica. L'adsorbent de Tenax és

un dels adsorbents més emprats en desorció tèrmica, ja que presenta una afinitat molt baixa per l'aigua i és inert. Diversos estudis mostren el gran nombre de contaminants atmosfèrics que es poden determinar a partir de l'ús d'aquest tipus d'adsorbent [133,200,228].

Pel que fa als adsorbents preparats amb escuma de poliuretà (PUF) o bé XADs, aquests presenten una força d'interacció de tipus mitjana-dèbil i són adequats per a treballar amb la tècnica de desorció líquida i desorció tèrmica, respectivament, en l'estudi de compostos semivolàtils i no volàtils com ara els pesticides [229] i els PAHs [230,231].

Un exemple de l'aplicació d'aquest tipus d'adsorbents sòlids per a la determinació de compostos semivolàtils es troba en l'estudi dut a terme per Wauters et al. [232] en el qual van emprar una combinació d'adsorbents sòlids (Tenax TA i PDMS) per a la determinació de diversos PAHs en mostres d'aire. D'aquesta manera, van poder demostrar que la combinació d'aquests adsorbents sòlids per a la determinació d'un grup de compostos semivolàtils presentava més avantatges que emprant un mostreig per mitjà de filtres de fibra de quars (QFFs) o bé amb escumes de poliuretà (PUFs). Aquest fet es dona ja que per mitjà de la tècnica de la desorció tèrmica no és necessari el procés de preparació de la mostra, aconseguint per tant, minimitzar les possibles pèrdues d'aquesta i incrementant la sensibilitat del mètode analític, essent possible arribar a nivells de  $\text{pg}/\text{m}^3$ .

Recentment, Martins et al. [233] van determinar diversos PAHs en mostres d'aire per mitjà de la desorció tèrmica acoblada a la cromatografia de gasos-espectrometria de masses (TD-GC-MS) emprant Tenax TA com a adsorbent sòlid. Es va optimitzar un mètode d'anàlisi per a determinar aquells PAHs més volàtils (naftalè, acenaftilè, acenaftè, fluorè, fenantrè i antracè) en ambients interiors i exteriors de diferents indrets. D'aquesta manera, es va demostrar que els PAHs més volàtils són capaços de ser adsorbits als tubs de desorció tèrmica de Tenax TA amb valors de repetibilitat i reproductibilitat inferiors al 7 % i al 16 % respectivament, per a tots els compostos essent el naftalè un dels PAHs majoritaris en totes les mostres.

A la figura 10 es mostren diversos dissenys d'adsorbents sòlids emprats per a l'estudi de contaminants atmosfèrics.



**Figura 10.** a) Escuma de poliuretà (PUFs), b) Tubs de Tenax per a posterior desorció tèrmica c) Tubs amb carbó per a posterior desorció líquida.

En alguns casos, deguts als possibles problemes que poden donar-se durant el mostreig i posterior anàlisi dels diversos contaminants atmosfèrics, alguns autors recomanen l'ús combinat de diferents adsorbents sòlids. Així doncs, Król et al. [204] van presentar un estudi en el qual es comparaven diverses tècniques de mostreig de VOCs. En aquest estudi es comenta que en el cas dels VOCs, és recomanable la combinació de diversos adsorbents sòlids degut a l'elevat nombre de compostos orgànics volàtils presents al medi atmosfèric i l'ampli interval de volatilitats i polaritats que presenten [234].

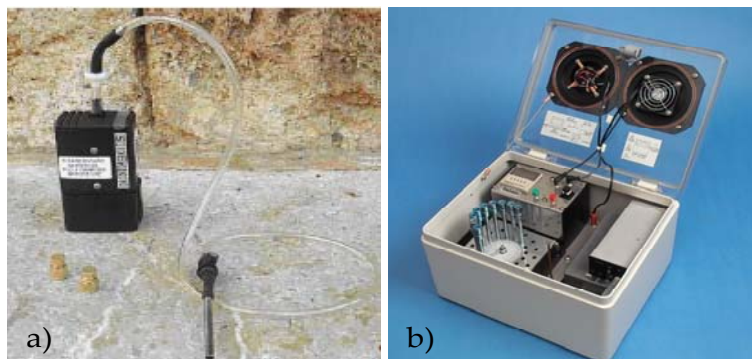
Recentment, Lamma et al. [235] van dur a terme un estudi d'avaluació de diversos tipus d'adsorbents sòlids per a la determinació de siloxans metilats volàtils (VMS) en mostres d'aire i biogàs per mitjà de la tècnica de la desorció tèrmica. En aquest estudi es van comparar tres tipus d'adsorbents diferents: Tenax TA, Chromosorb 106 i una mescla de Carbotrap C, Carbotrap i Carboxen 1000. Els resultats obtinguts van demostrar que la combinació d'adsorbents sòlids permetia obtenir millors resultats ja que l'ús d'un adsorbent sòlid de major àrea superficial i de la combinació de diversos tipus que engloben diferents forces d'interacció, millora els resultats en la determinació d'un ampli nombre de compostos [234].

Cal destacar que les mostres d'aire en adsorbents sòlids poden ser recollides per mitjà de mostrejors actius o bé passius. En el cas dels mostrejors actius inclouen el bombeig d'aire a través d'un adsorbent sòlid en el qual els anàlits són retinguts. Aquest tipus de mostreig presenta els avantatges de ser una tècnica versàtil i d'elevada aplicació, com es pot observar en els diversos mètodes oficials com ara l'EPA TO-17, el ASTM D-6196-97, el NIOSH 2549, entre d'altres. És necessari emprar aquest tipus de mostreig quan els compostos a estudiar es troben a nivells baixos de concentració, ja que es poden aplicar fluxos de 10 a

1000 ml/min i per tant, arribar a preconcentrar grans volums d'aire (de 0,1 fins a 150 litres). Aquest darrer paràmetre és essencial per la posterior anàlisi dels compostos d'estudi, ja que cal optimitzar aquest volum de mostreig procurant les mínimes pèrdues dels anàlits i també procurant un volum de ruptura màxim dels compostos. Per una banda, aquest volum de ruptura es caracteritza per representar un volum de mostra gasosa que és capaç de ser eluïda del tub amb adsorbent (normalment de 6 mm de diàmetre i 6-9 cm de llarg) abans que l'anàlit [236,237]. Tot i que el volum de ruptura depèn de cada anàlit, s'han de tenir present les característiques de cada adsorbent sòlid, així com la temperatura i la humitat de l'aire mostrejat [238]. Per altra banda, el volum de mostreig, considerat la meitat del volum de ruptura [239], s'ha de tenir present per tal d'evitar les possibles pèrdues dels anàlits degudes a la superació d'aquest darrer.

Aquest volum de ruptura es pot mesurar connectant dos tub amb adsorbent en sèrie i analitzant-los posteriorment. Quan les concentracions dels anàlits en el segon tub són superiors al 5 %, es considerarà que s'haurà sobrepassat el volum de ruptura [239].

Degut a l'ampli interval de volums d'aire que es poden mostrejar, es troben diversos equips a partir dels quals es poden mostrejar grans o petits volums d'aquest. A la figura 11 es poden observar uns dels equips de mostreig d'aire, els quals funcionen per una banda, amb una bomba que es connecta a un tub amb adsorbent en el qual es retindran els anàlits d'interès (a) i per altra banda, una bomba d'aire que es troba connectada a un conjunt de tubs amb adsorbent per tal de dur a terme un mostreig de tipus seqüencial (b).

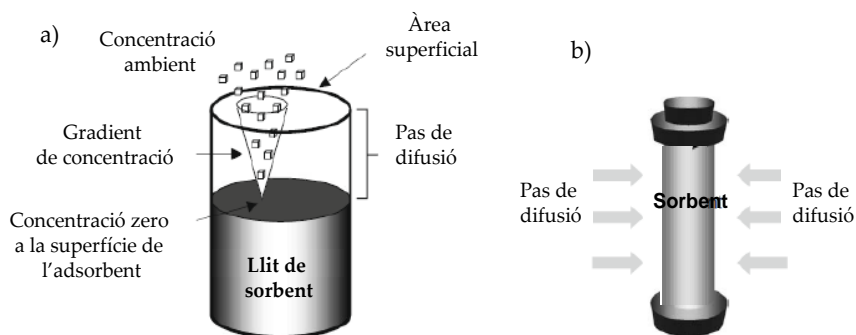


**Figura 11.** a) Bomba de mostreig actiu de baix flux; b) Mostrejador seqüencial.



Pel que fa als mostrejos passius, aquests es donen per difusió dels anàlits en un adsorbent el qual presenta una gran afinitat pels compostos a adsorbir, afavorint d'aquesta manera la difusió dels contaminants des de l'aire fins a l'adsorbent. Aquesta tècnica de mostreig té els avantatges de ser econòmica i fàcil d'emprar ja que no presenta la necessitat d'utilitzar bombes de mostreig ni tampoc equips mesuradors del flux. Són útils i manejables, ja que acostumen a tenir una mida petita. Així doncs, poden ser emprats per a determinar la concentració mitjana en un temps determinat basada en el temps d'exposició [240]. Per contra, si es compara aquesta tècnica de mostreig amb d'altres, es troba que presenta alguns inconvenients. Per una banda, donades les variacions de les condicions atmosfèriques (temperatura, moviments de les masses d'aire, etc.) es troben dificultats en el moment de la calibració de la mateixa i no es poden dur a terme anàlisis automatitzades. També presenta dificultats en mesurar les variacions en la concentració dels anàlits a curt termini, ja que el que s'obtenen són concentracions promig en un període de temps. A més a més, amb l'ús d'aquest sistema de mostreig es troba un major risc de tenir problemes de contaminació que en el cas d'emprar mostrejors actius, ja que es requereixen períodes d'exposició més llargs i són molt sensibles a la formació d'*artifacts* [196,205,241].

A la figura 12 es mostra un esquema del procés de difusió dels anàlits en un mostrejador passiu i també un mostrejador passiu de tipus radial.



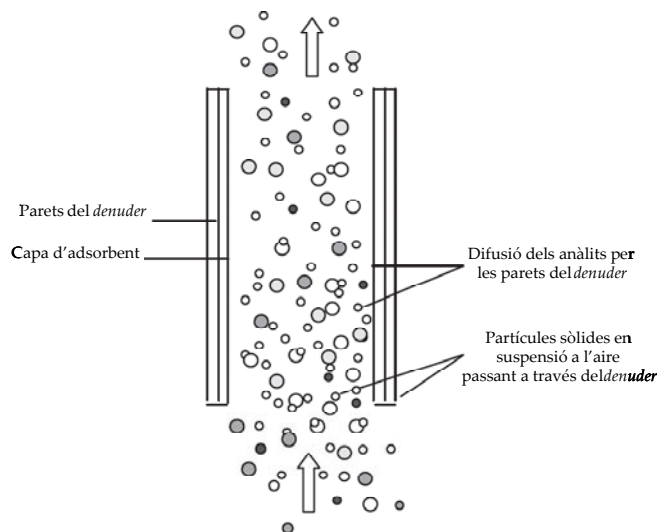
**Figura 12.** Mostrejadors passius, a) Procés de difusió, b) mostrejador passiu radial.

Tanmateix, es poden realitzar mostrejos en *denuders*. Aquest tipus de sistema va ser emprat per primera vegada a l'any 1971 per tal de determinar coeficients

de difusió de  $\text{SO}_2$  a l'aire [242]. Els *denuders* acostumaven a ser emprats per a la determinació de compostos inorgànics, tot i que en l'actualitat poden ser emprats per a la determinació de compostos orgànics i inorgànics.

Els *denuders* poden combinar la tècnica de mostreig passiu i actiu. Aquests estan formats per una parets recobertes d'un adsorbent de fortlesa mitjana en les quals els anàlits es queden adsorbits per difusió degut a l'aplicació d'un flux d'aire laminar. El procés es duu a terme per l'equilibri entre el gas i l'adsorbent superficial de les parets del *denuder* (figura 13). Depenent de la intensitat del flux d'aire i de les característiques del *denuder*, el grau d'enriquiment dels anàlits a l'adsorbent pot presentar variacions [242,243].

S'han realitzat diversos estudis en els quals han emprat mostrejors passius per tal de dur a terme controls ambientals i monitoritzacions de diversos grups de contaminants atmosfèrics. Król et al. [204] van emprar mostrejors passius per tal de determinar VOCs en mostres d'aire. En aquest estudi es conclou que els mètodes de mostreig passiu són recomanables per la seva simplicitat, cost i perquè permet obtenir un promig de les concentracions de VOCs en un llarg període de temps, fet que cal tenir present quan es necessari avaluar els efectes que causen aquests contaminants atmosfèrics sobre la salut.



**Figura 13.** Esquema de l'enriquiment dels anàlits d'una mostra d'aire en un *denuder*.

Així doncs, recentment Basis et al. [244] van presentar un article de revisió en el qual s'avaluaven els diversos coneixements sobre la presència dels PBDEs en mostres d'aire (interior i exterior) en diverses ciutats d'Europa. Pel que fa al mostreig d'aire, es comenta que els mostreigs passius de la fracció particulada de l'aire es realitzen per mitjà de discos de poliuretà (PUFs) els quals es mantenen exposats a l'aire durant períodes llargs de temps (dies o bé setmanes). D'aquesta manera es pot obtenir informació a escala local, urbana o bé continental, tot i que s'ha observat que en el cas dels PBDEs i els PCBs, els valors de concentració obtinguts per mitjà de mostreigs passius han arribat a ser tres vegades inferiors que els obtinguts per mitjà de mostreigs actius [245,246]. En aquest primer cas, es troba una incertesa en els càlculs dels nivells de concentració, ja que el que s'obtenen són valors promig en el temps que es troben molt influenciats per les característiques ambientals de la zona de mostreig [247,248].

Per altra banda, Jaward et al. [249] van realitzar un estudi a Europa en el qual van mostrejar PCBs, PBDEs i pesticides organoclorats per mitjà d'un sistema de mostreig passiu en el qual van emprar escumes de poliuretà (PUFs). D'acord amb altres estudis realitzats [250,251], es confirma la possibilitat de realitzar mostrejos passius per tal de predir concentracions i establir models de rutina, conclouent que aquest tipus de mostreig demostrava ser viable i fàcil d'emprar per a la determinació de compostos orgànics persistents (POPs).

Un altre exemple el trobem en l'estudi dut a terme per Gallego et al. [252] en el qual es van determinar benzè, toluè i xilè en mostres d'aire d'ambients interiors i exteriors de la ciutat de Barcelona i en altres indrets rurals de Catalunya per mitjà de mostrejadors passius. En aquest estudi es va demostrar l'aplicabilitat dels mostrejadors passius per a dur a terme anàlisis de rutina.

No obstant, diversos estudis mostren la possibilitat de realitzar mostrejos d'aire a partir de l'extracció en fase sòlida (SPME). Aquesta tècnica permet el mostreig i la preconcentració dels anàlits en un sol pas, fet que proporciona un avantatge respecte a les tècniques en les quals aquest fet no és possible. A més a més, aquesta possibilitat en un sol pas permet que es puguin arribar a obtenir bons nivells de sensibilitat així com, facilitat en el moment d'emprar-la i també la possibilitat de no haver d'emprar solvents orgànics. Però cal tenir en compte que, emprada com a mostreig passiu, presenta un seguit d'inconvenients en el moment de quantificar els anàlits, ja que en aquest tipus de tècnica es donen

majors fluctuacions durant el mostreig a causa dels diversos equilibris entre les fraccions implicades i la matriu a mostrejar i/o preconcentrar [81,253].

Tuduri et al. [254] van publicar un article de revisió sobre l'estat en el qual es troba el mostreig passiu per a l'estudi de compostos orgànics semivolàtils. Així doncs, comenten els diversos tipus de mostrejadors passius, entre els quals es troba la microextracció en fase sòlida (SPME). Aquesta tècnica resulta ser fàcil d'emprar i no requereix l'ús de grans quantitats de solvent orgànic, fet que es minimitzen els possibles efectes de contaminació, ja que també, es realitza el mostreig i la preconcentració en un sol pas. Així doncs, els resultats procedents dels mètodes d'anàlisi que inclouen la SPME presenten valors de desviació estàndard molt baixos en comparació amb els que s'obtenen quan s'empren altres mètodes de mostreig passiu que requereixen l'ús de discos de PUFs, XADs o bé SPMDs. En el cas de la SPME, la mostra s'introdueix de forma total gràcies al sistema en línia que presenta aquest mètode, millorant així els resultats obtinguts. No obstant, la SPME no és pot emprar en la determinació de nivells de concentració inferiors als  $\text{ng/m}^3$  d'acord amb el que es presenta a la bibliografia en l'actualitat.

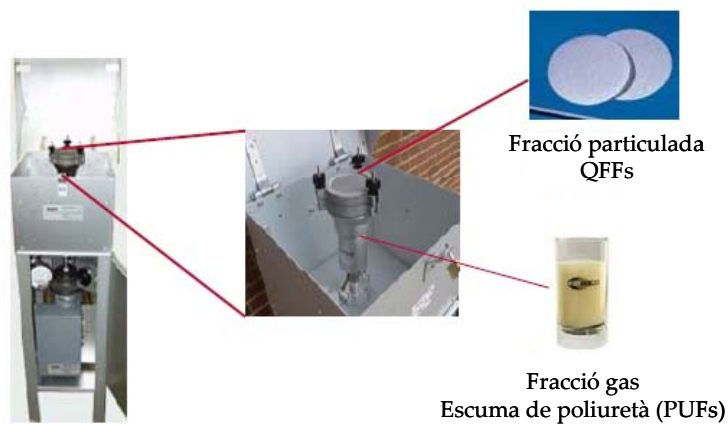
Com s'ha esmentat anteriorment, l'aire es compon per una fracció gasosa i una altra de particulada. Per tal de poder mostrejar aquesta fracció particulada del medi atmosfèric (habitualment quan es volen determinar compostos semivolàtils), és habitual l'ús de filtres de fibra de quars (QFFs).

### **Mostreig de matèria particulada**

Aquests filtres s'empren juntament amb l'equip mostrejador adaptat a la fracció particulada que es vol recollir. Habitualment les partícules que es recullen són de tamany inferior a 2,5 i 10 micres i les partícules en suspensió totals (PST). ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ , PST) que es queden adherides als filtres [66].

A la figura 14 es pot observar un filtre de fibra de quars emprat per a la determinació de tot el material particulat de l'aire, dins del interval que oscil·la entre els 0,1  $\mu\text{m}$  i els 30  $\mu\text{m}$  de diàmetre. Pel que fa a les partícules inferiors a 10  $\mu\text{m}$ , aquestes presenten importància en el moment de ser estudiades atès que es caracteritzen per ser capaces de penetrar dins l'organisme a través del sistema respiratori i per tant, poder ocasionar diversos problemes de salut [22,255,256].

Per altra banda, les partícules inferiors a  $2,5 \mu\text{m}$  poden romandre durant majors períodes de temps al sistema respiratori, arribant a provocar greus problemes de salut, donada la dificultat per part de l'organisme a expulsar-les. Així doncs, la Directiva 2008/50/CE relativa a la qualitat de l'aire ambient, ha incorporat recentment un valor màxim de concentració per a les partícules de mida inferior a  $2,5$  micres ( $\text{PM}_{2,5}$ ) de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (en 1 any civil) [18].



**Figura 14.** Equip mostrejador d'alt volum d'aire (fracció particulada i fracció gasosa).

Recentment, Król et al. [257] van publicar un article de revisió en el qual es comenten diverses tècniques de mostreig i anàlisi de diversos polibromodifenil èters (PBDEs) en mostres ambientals, entre elles mostres d'aire. Així doncs, d'acord amb la bibliografia [244], es comenta que les tècniques més emprades per al mostreig de la fracció particulada de l'aire per a l'estudi d'aquest grup de composts es realitza per mitjà de mostreigs actius, emprant grans volums d'aire en menors temps de mostreig i aconseguint també, major enriquiment de la mostra que per al cas d'emprar un mostreig passiu.

Per tant, és més habitual emprar aquest tipus de mostreig pels avantatges que presenta i recollir doncs, les mostres de la fracció particulada de l'aire per mitjà de filtres de fibra de quars (QFFs).

Diversos estudis mostren la possibilitat de determinar la concentració de compostos orgànics adherits a les partícules de l'aire [114,145]. Alguns dels estudis realitzats es centren en la determinació dels PAHs en la fracció particulada de l'aire ( $\text{PM}_{10}$ ) i en el càlcul dels factors de toxicitat associats a

cadascun dels 16 o 18 PAHs principals [47,107,114]. Pey et al. [113] van dur a terme una monitorització per tal d'estudiar la distribució de les partícules atmosfèriques ( $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$ ) en relació amb les possibles fonts d'emissió que es podien trobar a la zona urbana del Mediterrani. En aquest estudi s'evidencia que al voltant del 20% de la fracció particulada de l'aire corresponent a les partícules de mida inferior a 10 i 2,5 micres, no es troben identificades amb cap tipus d'emissió, fet que dona una major importància a la determinació i l'estudi de diversos grups de contaminants atmosfèrics susceptibles de trobar-se adherits a les partícules en suspensió d'aquesta mida. No obstant, recentment Yadav et al. [258] i Xu et al. [259] han realitzat un estudi de caracterització dels compostos orgànics no polars (alcans, PAHs i isoprens) associats a les partícules de l'aire de mida inferior a 10 micres ( $PM_{10}$ ) i 2,5 micres ( $PM_{2,5}$ ), respectivament. Aquests estudis conclouen que la major contribució de compostos orgànics adherits a les partícules es troba pels alcans i els PAHs.

A la figura 14 es mostra també, un equip que permet mostrejar grans volums d'aire. Aquest consta d'una bomba de mostreig de grans volums, un filtre on s'adhereixen les partícules atmosfèriques (QFFs) i un adsorbent sòlid (PUFs). Alguns dels principals inconvenients que presenta aquest tipus d'equip de mostreig es troba en el fet que en mostrejar grans volums d'aire durant períodes llargs de temps, existeix un major risc de tenir pèrdues pel que fa a les concentracions dels compostos ja que deguts als grans volums d'aire que es poden recollir, en alguns casos existeix la possibilitat de sobrepassar el volum de ruptura dels anàlits i fins i tot, que es donin processos de degradació [231].

### 1.3.2. Tècniques d'anàlisi

En aquest apartat es comentaran les diverses tècniques d'extracció i determinació per tal de dur a terme l'anàlisi de diversos contaminants atmosfèrics. En primer lloc es comenten les diverses opcions que es troben per a l'extracció dels anàlits procedents del medi atmosfèric a estudiar, així com els diferents avantatges i inconvenients que presenten cadascuna d'elles, tot tenint en compte els estudis realitzats prèviament. A continuació, es comentaran quines són les principals tècniques per a la determinació dels contaminants orgànics en

mostres d'aire i els diversos paràmetres que cal tenir present per tal de dur a terme un estudi analític adequat.

## **Tècniques d'extracció de contaminants atmosfèrics**

Un cop els anàlits es troben a la mostra d'aire recollida, depenent del tipus de mostreig, serà necessari dur a terme un procés d'extracció. Per tal de dur a terme aquest procés, es poden aplicar les diverses tècniques d'extracció d'anàlits de mostres sòlides.

Una de les tècniques habitualment emprada per a l'extracció de compostos volàtils és la desorció líquida emprant per exemple, disulfur de carboni ( $CS_2$ ) com a solvent. Aquesta tècnica és habitual també emprar-la quan es realitzen mostreigs per mitjà de mètodes passius. En aquest cas té l'avantatge que les mostres es poden analitzar de forma repetida i no requereix un equipament costós. Per contra, cal tenir present que la mostra es dilueix i podrien presentar-se problemes de contaminació degut al solvent. Així doncs, els anàlits són extrets amb un solvent de baix pes molecular com ara el disulfur de carboni ( $CS_2$ ) o diclorometà (DCM) donada la bona solubilitat que presenten.

Tanmateix, l'extracció amb Soxhlet és una de les tècniques d'extracció més comú per a l'extracció de compostos orgànics persistents (POPs) retinguts en adsorbents sòlids (PUFs i reïnes XADs), d'acord amb les recomanacions de la USEPA quan es determinen PAHs a la fracció particulada de l'aire o bé a la pols [260].

L'extracció assistida amb ultrasons (USAE) és una de les tècniques habitualment emprada per a l'extracció de compostos menys volàtils que es troben adherits a les partícules en suspensió del medi atmosfèric. És una tècnica en la qual es redueix el volum d'adsorbent a emprar i per tant, el temps de desorció. Un exemple el trobem al *review* que van publicar García-Jares et al. [261], en el qual es comenta l'ús de l'extracció assistida amb ultrasons per tal d'extraure èsters d'organofosfats en mostres d'aire (matèria particulada) i també, en un estudi posterior [262], on van optimitzar un mètode analític per a la determinació de diversos pesticides en mostres d'aire interior per mitjà d'una extracció assistida amb ultrasons. Aquest mètode optimitzat va presentar nivells de recuperació superiors al 90 % per a la majoria dels compostos estudiats,

demonstrant així la capacitat del mètode desenvolupat per a la determinació de pesticides en mostres d'aire.

Per altra banda, l'extracció assistida per microones (MAE), és una tècnica molt emprada gràcies a que ofereix una major rapidesa d'extracció, l'ús de dissolvent orgànic és menor i es caracteritza per ser una tècnica més selectiva, si la comparem amb l'USAE. El principal avantatge de la tècnica de MAE és que permet extraure els anàlits de la mostra aplicant majors temperatures i ofereix la possibilitat d'extraure més d'una mostra alhora. Tot i que permet realitzar extraccions a majors temperatures, existeix la limitació que presenta el solvent orgànic a ser escalfat, caracteritzat doncs, per la seva constant dielèctrica. D'aquesta manera, l'optimització de l'extracció es veurà influenciada per les característiques del solvent d'extracció. Aquest haurà de ser capaç de desorbir els anàlits de la matriu i també absorbir les microones sense donar lloc a que es generi la degradació d'aquests [263]. Per tal d'evitar aquest fet i que es doni una extracció més efectiva, és recomanable l'ús de solvents polars. En els casos en els quals s'utilitzin solvents de caràcter apolar, l'addició de petites fraccions aquoses podria proporcionar una millora en el procés d'extracció. A més a més, a banda de l'elecció del solvent d'extracció, caldrà tenir present quin serà el volum òptim del mateix, el temps d'extracció i la potència de les microones [264,265].

Com s'ha esmenat anteriorment, aquesta tècnica d'extracció ha estat molt emprada per a l'extracció de compostos semivolàtils. Chung et al. [166] van emprar el MAE per a la determinació d'organofosfats en sediments. Per tal d'obtenir bons nivells de recuperació d'acord amb la polaritat dels compostos, es va emprar acetona com a solvent d'extracció. D'aquesta manera es va optimitzar un mètode d'anàlisi emprant el MAE com a tècnica d'extracció per aquests compostos orgànics, ja que és una tècnica efectiva, ràpida i amb un mínim consum de solvent orgànic. Per altra banda, a l'estudi realitzat per Cortazar et al. [128] per a la determinació d'ftalats i nonilfenols en sediments, es va comparar l'extracció assistida amb microones (MAE) i l'extracció amb líquids pressuritzats (PLE), conclouent que l'extracció en el primer cas presentava l'avantatge de poder extraure un major nombre de mostres simultàniament, fet que en el cas de dur a terme estudis de rutina amb un gran nombre de mostres es presenta com una gran avantatge front a l'extracció amb líquids pressuritzats, en la qual, aquest fet no és possible.



Una altra de les tècniques d'extracció més emprades és l'extracció amb líquids pressuritzats (PLE). Aquesta tècnica inclou l'ús de solvents orgànics o aigua (un o combinacions), a elevades temperatures i aplicant pressió, fet que incrementa la capacitat de dissolució del solvent d'extracció sobre els anàlits.

En aquesta tècnica, la mostra sòlida (QFFs, PUFs, entre d'altres) és introduïda en una cel·la d'extracció, en la qual hi haurà un filtre i un material inert (normalment terra diatomea, florisil, etc...). Un cop preparada la cel·la d'extracció amb la mostra per extraure, aquesta serà introduïda al sistema i serà sotmesa a un procés sota pressió i temperatura, afavorint, gràcies a les possibles condicions dràstiques d'extracció, una major desorció dels anàlits de la mostra. Aquesta tècnica presenta la possibilitat de treballar en dos modes, estàtic i dinàmic. Durant el mode dinàmic el solvent està contínuament bombejant la cel·la d'extracció amb la mostra. D'aquesta manera s'aconsegueix establir una major extracció dels anàlits. Durant el mode estàtic la cel·la s'omple de solvent, s'escalfa i es pressuritza. Aquest mode és important quan els anàlits presenten dificultats per ser extrets [266].

Així doncs, aquesta tècnica ha estat molt emprada per a l'extracció de compostos semivolàtils i que no són tèrmicament estables com ara els PAHs, entre d'altres. Un dels avantatges que presenta el PLE és la possibilitat d'analitzar la mostra de forma repetida, tot i que requereix un equipament d'elevat cost econòmic. Atès que és una tècnica que requereix l'ús d'un solvent que després del procés d'extracció caldrà evaporar, en alguns casos aquest fet (molt important per a l'extracció), també implica la possibilitat de que es contaminin la mostra. Per tal de triar el solvent d'extracció adient caldrà tenir present un seguit de factors com són, que no interfereixi amb els anàlits a extraure, que l'afinitat pels anàlits sigui suficient per extraure'ls i que presenti el menor risc de contaminació de la mostra [236].

En estudis en els quals es determinen compostos orgànics, el PLE es presenta com una de les millors opcions ja que permet l'extracció dels compostos d'estudi emprant menors volums de solvents orgànics en comparació amb altres tècniques d'extracció, com podria ser l'extracció amb Soxhlet. Per altra banda i d'acord amb el que s'ha esmenat anteriorment, Reid et al. [127] van demostrar que és una tècnica d'extracció adequada en l'estudi d'ftalats en sediments atès que presenta menors problemes de contaminació de la mostra i no és necessari

l'aplicació d'un elevat nombre de passos de neteja previs al seu anàlisi ni tampoc la separació de la matriu sòlida del solvent d'extracció. Habitualment, després del procés d'extracció, les mostres són analitzades per cromatografia de gasos (GC) o bé per cromatografia de líquids (LC) [228][N03][267].

Altres autors com ara, He et al. [268], Garrido et al. [269], entre d'altres, han publicat diversos estudis en els quals han optimitzat mètodes analítics per a la determinació de diversos grups de compostos orgànics semivolàtils a la fracció particulada de l'aire emprant l'extracció amb líquids pressuritzats (PLE). Així doncs, en el primer cas, es van determinar compostos organoclorats en mostres d'aire de la ciutat de Singapur amb valors de recuperació superiors al 80 % per a tots els compostos. En el darrer estudi, es van estudiar diversos PAHs a la fracció particulada de l'aire de la ciutat d'Almeria (Espanya). En aquest cas, el mètode que es va optimitzar va presentar valors de recuperació entre el 70 i el 99 % per a la majoria dels PAHs estudiats.

Tot i que es troben nombrosos estudis en els quals s'ha dut a terme l'extracció amb líquids pressuritzats emprant solvents orgànics, cada vegada hi ha més autors que utilitzen aigua com a solvent d'extracció. Aquesta tècnica d'extracció en la qual s'empra aigua com solvent, s'anomena extracció amb aigua calenta pressuritzada (PHWE) o en estat subcrític. Degut a que la constant dielèctrica de l'aigua disminueix en escalfar-la, això permet que es pugui aplicar en un ampli interval de compostos de diverses polaritats. Llop et al. [270] van extraure diverses N-nitrosamines en mostres de llocs emprant una extracció amb aigua en estat subcrític, aconseguint així optimitzar un mètode d'extracció lliure de solvent i arribant a nivells de recuperació superiors al 90 %.

Aquests estudis són un exemple de l'aplicació de la tècnica d'extracció amb líquids pressuritzats per a la determinació de diversos grups de contaminants atmosfèrics, demostrant així, la validesa de la tècnica d'extracció i la eficiència durant el procediment analític.

Fabrizi et al. [271] han presentat un estudi en el qual es discuteix l'ús de dos mètodes diferents per a la determinació de VOCs en mostres d'aire. Així doncs, es qüestiona el fet de substituir l'extracció amb disulfur de carboni (CS<sub>2</sub>) per l'extracció amb líquids pressuritzats (PLE).

En aquest estudi es conclou que el PLE és una tècnica que presenta diversos avantatges ja que en tenir lloc l'extracció dins de la cel·la tancada es minimitzen les emissions de solvents orgànics a l'ambient i per tant, el risc de contaminació en inhalar-los. També es comenta que el temps d'extracció que requereix el PLE és inferior que en el cas de l'extracció amb CS<sub>2</sub> i que la possibilitat de dur a terme un seguit d'extraccions de forma automàtica facilita el mostreig. De manera que tenint en compte les avantatges que presenta l'ús del PLE front a l'extracció amb CS<sub>2</sub>, es conclou que aquesta darrera, tot i ser una tècnica fàcil d'emprar i adequada per a la determinació de VOCs, presenta diversos problemes de contaminació, de la mostra, el medi i la salut i seria recomanable substituir-la per una tècnica amb menors riscos, com és el PLE.

Recentment, Albinet et al. [272] van estudiar la possibilitat d'establir un mètode per *QuEChERS* (*quick, easy, cheap, effective, rugged and safe*) per tal de determinar els PAHs i altres compostos orgànics procedents de la fracció particulada de l'aire analitzant les mostres per cromatografia de líquids i detecció per fluorescència (HPLC-FLD).

No obstant, cal destacar que la desorció tèrmica ha esdevingut també una de les tècniques més emprades per a l'extracció de compostos volàtils retinguts en un adsorbent. Es caracteritza per ser una tècnica lliure de solvent, evitant així l'aparició del pic del solvent en aplicar-hi seguidament la cromatografia de gasos [273]. És tèrmicament estable i permet obtenir bons nivells de sensibilitat per a la determinació dels anàlits a estudiar. Per altra banda, en emprar aquesta tècnica es redueixen els nombres de passos per a l'anàlisi de la mostra i també els possibles problemes de contaminació. Per contra, un dels principals desavantatges de la desorció tèrmica es troba en el seu cost i la incompatibilitat d'emprar-la amb alguns adsorbents sòlids, ja que poden interferir a l'anàlisi de determinats compostos, a més a més de la impossibilitat per poder analitzar la mostra una segona vegada. En alguns casos, per tal de solucionar aquest inconvenient, s'incorporen uns dispositius que permeten recollir petites fraccions de la mostra en un darrer tub per tal de poder realitzar anàlisis posteriors. Per altra banda, aquesta tècnica no és recomanable per a compostos que no presenten estabilitat tèrmica o per aquells que presenten temperatures d'ebullició altes, ja que aquests factors afecten sobre l'eficàcia de la tècnica [236,274].

Un dels principals inconvenients que cal tenir present durant el mostreig d'aire es troba en el possible efecte de la humitat, ja que per exemple, la seva presència pot comportar greus problemes en el moment de ser analitzat per desorció tèrmica seguida de la cromatografia de gasos (TD-GC) ja que, la possible formació de gel a la trampa criogènica comportaria l'obstrucció d'aquesta, o bé es podria danyar la fase estacionària del sistema cromatogràfic i fins i tot, deteriorar la font d'ionització en el cas d'emprar l'espectrometria de masses (MS) com a tècnica de detecció. Tenint en compte els diversos problemes que pot ocasionar la presència d'aigua al sistema, cal emprar tècniques de dessecat i deshidratació previs a la injecció cromatogràfica per tal de minimitzar els afectes que aquesta pot causar sobre els compostos a estudiar i sobre la tècnica d'anàlisi [27,206].

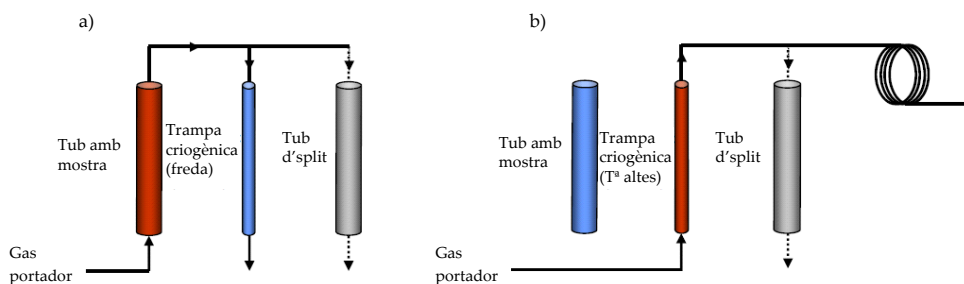
Quan el mostreig es porta a terme en un canister o bossa, degut als baixos nivells de concentració en els quals es troben els compostos, és necessari emprar mètodes de preconcentració dels anàlits a estudiar abans de la seva determinació. Per tal de dur a terme aquest pas previ, és habitual l'ús de trampes criogèniques o bé l'ús d'adsorbents sòlids als quals se'ls hi aplica una desorció tèrmica (TD) [205,211,214]. Així doncs, Wang et al. [275] van presentar la possibilitat d'emprar l'ús d'aquestes dues tècniques de preconcentració de VOCs en mostres d'aire, destacant que l'ús de trampes criogèniques presenta dos avantatges principals. Per una banda, no es dona la formació d'interferents durant el procés de desorció tèrmica i per altra banda, permet analitzar compostos de sofre que no són fàcils de desorbir per mitjà d'adsorbents sòlids. Tot i que per contra, es poden formar els interferents degut a les reaccions dels VOCs amb altres compostos, pot presentar poca eficiència en el moment de la captura dels anàlits, problemes d'humitat, entre d'altres [196,276].

Diversos estudis mostren que per aquells compostos que no són estables amb la temperatura, es produeixen problemes de contaminació per la formació de subproductes [236]. Així doncs, per tal de solucionar aquests possibles problemes, diversos autors combinen diferents adsorbents sòlids per tal de poder assegurar la màxima desorció de tots els anàlits. A mesura que augmenta la temperatura, la intensitat del senyal dels anàlits també augmenta, excepte a temperatures superiors als 220 °C, a partir de la qual alguns anàlits corren el risc de descomposar-se.

En aquest procés d'extracció, la mostra es troba en un tub amb un o més d'un adsorbent o retinguda en un filtre de fibra de quars [39,169,200]. Quan s'inicia el procés de desorció, la mostra es sotmesa a una elevada temperatura de tal manera que els anàlits son desorbitats i transportats per un gas inert (habitualment heli o nitrogen) cap a una trampa criogènica que es troba a baixa temperatura. En aquesta trampa, inicialment freda els anàlits s'hi queden retinguts se'ls aplicarà de nou una temperatura elevada per tal de transportar-los cap al sistema cromatogràfic amb un mínim volum de gas portador. A la figura 15 es mostra un esquema general per tal de visualitzar els diversos passos que inclou la tècnica de desorció tèrmica.

Pel que fa a les trampes criogèniques, les més emprades són les empaquetades i les capil·lars. Les trampes capil·lars al tenir les mateixes característiques que les columnes cromatogràfiques permeten treballar a fluxos compatibles amb els del sistema cromatogràfic a diferència de les trampes empaquetades, les quals necessiten vàlvules de divisió del flux per tal d'adaptar ambdós fluxos [236,274].

La desorció tèrmica ha estat una de les tècniques més emprades per a la determinació de compostos orgànics volàtils (VOCs) en ambients interiors com exteriors.



**Figura 15.** Esquema general del procés de desorció tèrmica, a) desorció del tub, b) desorció de la trampa.

Els estudis previs realitzats per Ras et al. [39], Ramírez et al. [200], Veillerot et al. [277] entre d'altres, demostren l'aplicabilitat de la desorció tèrmica per a la determinació de diversos grups de contaminants atmosfèrics.

Per exemple, Ras et al. [39] van optimitzar un mètode per a la determinació de 90 compostos orgànics volàtils en mostres d'aire d'ambients urbans i industrials de la ciutat de Tarragona. Anys després, aquest mètode optimitzat per a la determinació de VOCs en mostres d'aire va ser comparat per Ramírez et al. [198] emprant diversos tipus d'adsorbents sòlids amb un mètode de desorció líquida (amb CS<sub>2</sub>), per a la determinació dels mateixos compostos. Els resultats presentats en aquest darrer estudi comparatiu mostren que emprant el mètode de desorció tèrmica s'obtenen millors límits de detecció i quantificació, els períodes de mostreig poden ser més curts i la informació sobre la variabilitat en les concentracions dels VOCs pot ser més precisa que en l'aplicació del mètode de desorció líquida, ja que aquest últim proporciona valors de mitjanes diàries, i no pot reflectir les emissions puntuals dels compostos d'estudi.

A continuació es comentaran les dues tècniques cromatogràfiques més emprades per a la determinació de contaminants atmosfèrics, així com els aspectes més rellevants de les diverses tècniques de determinació junt amb els estudis duts a terme en l'actualitat.

### **Tècniques cromatogràfiques**

La cromatografia de gasos es caracteritza per ser una de les tècniques més emprades en la determinació de contaminants atmosfèrics [201,219]. Es caracteritza per ser compatible tant amb la desorció tèrmica com amb la desorció líquida. És una tècnica d'anàlisi emprada principalment per a la determinació de compostos volàtils i semivolàtils, com ara els VOCs [37,198], els PAHs [40], els pesticides [278], els PCBs [279], els ftalats i organofosfats [130,166], les fragàncies [280], entre d'altres. No obstant, aplicant un pas previ de derivatització, també és possible la determinació de compostos de caràcter més polar, bloquejant així els grups funcionals de caràcter polar per tal d'augmentar la volatilitat i disminuir la polaritat d'aquests. Llop et al. [281] i Akyüz et al. [282], entre d'altres, van poder determinar amines primàries alifàtiques per cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-IT-MS-MS, GC-MS) en mostres d'aigües residuals i a la fracció particulada de l'aire, respectivament, realitzant un procés de derivatització previ a l'anàlisi de les mostres.

En la determinació de contaminants orgànics és habitual emprar columnes capil·lars recobertes amb polidimetilsiloxà (5%), de 30 m o 60 m de llargada i en de 0,25 mm o 0,32 mm de diàmetre. Tot i que en alguns casos, quan es volen determinar compostos més polars, com podrien ser les N-nitrosamines, s'acostumen a emprar columnes amb un empaquetament del 50% de polidimetilsiloxà [267]. Per altra banda, quan es vol determinar un ampli interval de compostos volàtils, com en el cas del VOCs, és habitual emprar columnes de major llargada i major diàmetre, per tal d'assegurar que pugui tenir lloc la separació dels mateixos amb una adequada resolució entre ells. Un exemple es troba en l'estudi realitzat per Ras et al. [39], en el qual es van determinar 99 VOCs en mostres d'aire. Degut a l'elevat nombre de compostos a determinar i el procés d'extracció i injecció que es duria a terme, es va seleccionar una columna capil·lar de 0,32 mm de diàmetre intern i de 60 m de llargada.

La cromatografia de gasos pot ser combinada amb diversos tipus de detectors, en funció dels compostos a determinar. Per una banda es pot combinar amb detectors clàssics com és el detector d'ionització de flama (FID) [283], el detector de captura d'electrons (ECD), els detectors de nitrogen i fòsfor (NPD) [284] o bé els detectors de quimioluminescència de nitrogen (NCD) [179]. Per altra banda, darrerament s'empra l'espectrometria de masses (MS o MS/MS) com a detector més habitual [202].

En el cas de l'espectrometria de masses (MS), la ionització per impacte electrònic (EI) és una de les tècniques d'ionització universal més emprades. La ionització química (CI) és un altre dels tipus d'ionització de compostos químics, en la que s'utilitza un gas reactiu que s'ionitza i reacciona amb l'anàlit a determinar. En aquest procés la fragmentació és menor i proporciona millor sensibilitat en alguns compostos que en el cas de la ionització per impacte electrònic (EI) [202]. Tot i això, la ionització per impacte electrònic (EI) ofereix l'avantatge d'obtenir espectres característics pel que fa als diferents ions procedents del trencament de la molècula, comparables amb biblioteques d'espectres. En el cas de la ionització química (CI) seguida de la detecció per espectrometria de masses en tàndem (MS/MS), els ions o fragments procedents del trencament d'un ió progenitor no es troben en biblioteques d'espectres, degut a que no es correspon amb un trencament reproduïble, fet que també es dona en la tècnica de cromatografia de líquids (LC). Tot i aquest avantatge de la

ionització per impacte electrònic (EI) front a la ionització química (CI), aquesta darrera és recomanable en la determinació de compostos de baix pes molecular, com ara les N-nitrosamines. En l'estudi emprat per Pozzi et al. [285] per a la determinació de diverses N-nitrosamines en aigua, es van comparar els resultats obtinguts procedents de l'aplicació de l'EI i la CI per cromatografia de gasos. En aquest estudi es va observar que en la determinació d'aquests contaminants atmosfèrics, l'ús de la ionització química (CI) resulta un mode d'ionització més eficient ja que s'obtenen baixes relacions senyal/soroll, augmenta la sensibilitat i per tant, s'obtenen límits de detecció més baixos.

Per altra banda, la detecció per espectrometria de masses (MS) pot emprar diversos analitzadors, com ara el quadrupol (Q) [200], el triple quadrupol (QqQ) [286], la trampa d'ions (IT) [35] i el temps de vol (TOF) [287], entre d'altres.

Recentment, Alam et al. [288] van realitzar un estudi per a la determinació de compostos químics a la matèria particulada de l'aire ( $PM_{2,5}$ ), aplicant la tècnica de GCxGC-TOF-MS. Es van identificar un gran nombre de compostos orgànics volàtils oxigenats (OVOCs), hidrocarburs aromàtics policíclics oxigenats (OPAHs), ftalats, organofosfats i organosulfats. L'interès de l'estudi es va centrar en la presència de determinats plastificants i retardants de flama, com són els ftalats i els organofosfats. L'estudi va concloure que es troba una contribució força significativa d'aquests compostos a l'aire i una gran importància d'avaluar la presència de determinats contaminants atmosfèrics que es troben adherits a les partícules inferiors a 2,5 micres, ja que comporten greus efectes sobre la salut.

Tanmateix, la cromatografia de gasos bidimensional (GCxGC) representa una alternativa d'elevada sensibilitat per a la determinació de diversos grups de contaminants orgànics, com és el cas de les N-nitrosamines. Així doncs, Ramírez et al. [179] van estudiar la presència d'aquests compostos a la pols domèstica emprant un sistema de GCxGC amb un detector de nitrogen per quimioluminescència (NCD). Gràcies a l'elevada selectivitat que proporciona el sistema de GCxGC i l'ús d'un detector específic de nitrogen, es va aconseguir arribar a límits de detecció de l'ordre dels pg/g.

La cromatografia de líquids és una tècnica molt emprada per a la determinació de compostos poc volàtils i de caràcter apolar en mostres d'aire, com ara els



PAHs [272], alguns ftalats i organofosfats [127], les N-nitrosamines [289], les benzotiazoles [290], entre d'altres.

Tot i que es pot emprar la cromatografia de líquids en diverses fases (normal i inversa), és habitual emprar la fase inversa per a la determinació de contaminants orgànics. Per exemple, Zhao et al. [291] van desenvolupar el primer mètode per cromatografia de líquids acoblada a l'espectrometria de masses (LC-MS) per a la determinació de N-nitrosamines en aigua potable. Aquest mètode es va emprar en fase inversa amb columnes C<sub>8</sub> i C<sub>18</sub>. Anys abans, algunes N-nitrosamines havien estat determinades per cromatografia de líquids amb detecció ultraviolada (LC-UV) [292,293]. Els estudis recents mostren que la determinació d'aquestes per cromatografia de líquids permet la possibilitat de determinar un interval més ampli d'aquestes que per cromatografia de gasos, ja que aquests compostos no presenten estabilitat tèrmica, tenen un elevat pes molecular i algunes d'elles no són molt volàtils, fet que impossibilita que es puguin determinar directament per cromatografia de gasos. Per tant, comparant els mètodes desenvolupats per cromatografia de líquids i els de cromatografia de gasos, es troba que aquesta primera tècnica pot arribar a ser més robusta i sensible per a la determinació de N-nitrosamines a baixos nivells de concentració (ng/L), tot i que es poden presentar problemes d'efecte matriu quan s'utilitza la ionització per electroesprai (ESI) [294]. Per tal solucionar el possible problema que presenta l'ús de l'ESI en la determinació de les nitrosamines, Ripollés et al. [295] van aplicar la ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) per tal de millorar la sensibilitat del mètode. Aquesta tècnica d'ionització també ha estat aplicada per Abb et al. [129] en la determinació d'ftalats a la pols domèstica. En aquest estudi es va optimitzar un mètode per cromatografia de líquids-amb ionització per electroesprai i espectrometria de masses en tàndem (LC-ESI-MS/MS) per determinar alguns ftalats de cadena llarga, com ara el DiBP i el DiDP i en la fracció particulada de l'aire per HPLC-ESI-MS [296]. Alguns dels ftalats determinats als estudis anteriorment esmentats han estat també estudiats en sediments [128], els extractes dels quals han estat analitzats per cromatografia de líquids i detecció per fluorescència (HPLC-DAD-UV-FLD) i per cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (GC-MS), obtenint en aquest cas resultats comparatius entre les dues tècniques instrumentals [128].

Per altra banda, Grosse et al. [297] van avaluar diverses tècniques d'ionització per a 30 oxy-PAHs en mode positiu i negatiu (fotoionització a pressió atmosfèrica (APPI), ionització química a pressió atmosfèrica (APCI), ionització per electroesprai (ESI) destacant que la ESI no es presentava com una tècnica d'ionització útil per aquest grup de compostos i per contra l'APCI sí que va representar ser una tècnica d'ionització útil, ja que es minimitzaven els problemes d'efecte matriu, entre d'altres. Walgraeve et al. [298] van determinar també diversos oxy-PAHs a la fracció particulada de l'aire (PM<sub>10</sub>) d'ambients interiors i exteriors de Bèlgica per mitjà d'un anàlisi per cromatografia de líquids d'alta resolució acoblada a l'espectrometria de masses (MS). En aquest estudi es va emprar un espectròmetre de masses amb un sector magnètic el qual es presentava com una alternativa a l'espectrometria de masses en tàndem (MS/MS), ja que d'aquesta manera s'aconseguia augmentar la selectivitat, la precisió i l'obtenció d'uns límits de detecció a nivells inferiors als 10 pg per a la majoria dels oxy-PAHs. Per tant, es va optimitzar un mètode analític alternatiu a la determinació dels oxy-PAHs per mitjà d'un mode de detecció d'ió múltiple (MID-mode) emprant un espectròmetre de masses amb un sector magnètic. L'ús de l'espectròmetre de masses amb un triple quadrupol pot presentar restriccions en el nombre d'anàlits, degut a que requereix majors períodes de temps per a mesurar les transicions (MRM), fet que provoca una deficiència en el nombre de punts que s'obtenen per cada pic cromatogràfic. En canvi, per mitjà de l'espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS), aquesta deficiència no es presenta ja que és possible dur a terme un anàlisi dirigit (target) i no dirigit (non-target) en una mateixa anàlisi cromatogràfica.

D'acord amb el que ja s'ha comentat, es troben diversos estudis sobre la determinació d'ftalats per HPLC en fase inversa, emprant columnes C<sub>18</sub> [299-301]. Penner et al. [302] van avaluar l'ús d'una fase estacionària de poliestirè (hyper-crosslinker) per tal de separar diversos ftalats com el DMP, el DEP i el DPP en una única anàlisi isocràtica, ja que es va veure la necessitat d'emprar un material de tipus esfèric per tal d'obtenir millors resultats. Tanmateix, com és conegut, per a la determinació d'aquest tipus de compostos és habitual emprar la detecció ultraviolada (UV) [303,304] tot i que en l'actualitat s'acostuma a emprar també la detecció per espectrometria de masses (MS), l'espectrometria de masses en tàndem (MS/MS) o bé l'espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS) [305,306]. S'ha pogut observar que degut a les característiques físico-químiques

dels ftalats, la seva determinació per cromatografia de gasos proporciona millors límits de detecció, tot i que cal tenir present que els resultats finals es veuran influenciats pels passos previs a dur a terme en el moment de realitzar un pretractament de la mostra a analitzar, ja que és habitual que es donin problemes de contaminació en la determinació d'aquest tipus de compostos orgànics.

## **1.4. Bibliografia**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

- [1] WHO, Air quality guidelines for Europe, Regional Office for Europe, Copenhagen (2n ed.) (2000), [http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0005/74732/E71922.pdf](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf), (consultat a Març 2013).
- [2] EEA. Air Quality in Europe, Europe, 2012, <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2012>, (consultat a Juliol de 2013).
- [3] WHO, Air Quality Guidelines, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Europe, 2000, [http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0015/123063/AQG2ndEd\\_5\\_9PAH.pdf](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0015/123063/AQG2ndEd_5_9PAH.pdf) (consultat a Juliol de 2013).
- [4] WHO, [http://www.who.int/topics/air\\_pollution/en/](http://www.who.int/topics/air_pollution/en/) (consultat a Febrer de 2013).
- [5] WHO, Health Aspects of Air Pollution, Europe, 2004, [http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0003/74730/E83080.pdf](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0003/74730/E83080.pdf), (consultat a Juliol de 2013).
- [6] Health Effects Institute, Traffic-related air pollution: a critical review of the literature on emissions, exposure, and health effects, <http://pubs.healtheffects.org/getfile.php?u=553> (consultat a Juliol de 2013).
- [7] Puertos del Estado, Proyecto HADA (Herramienta Automática de Diagnóstico Ambiental), 2005.
- [8] European Parliament and Council Directive 96/62/EC, Off. J. Eur. Com. L 296 (1996) 1.
- [9] European Parliament and Council Directive 2008/50/EC, Off. J. Eur. Commun. L152 (2008) 1.
- [10] European Parliament and Council Directive 2004/107/EC, Off. J. Eur. Commun. L23 (2005) 3.
- [11] C. Escoda, L. Ballester, El naixement dels barris del Serrallo, Col·lecció Saturno Bellido, Tarragona, 2005.
- [12] C. Escoda, El Puerto de Tarragona, Lunweg Editores, Tarragona, 2002.
- [13] Autoritat Portuària de Tarragona, Memòria any 2011, Taragona, 2011.
- [14] Organització Europea de Ports Marítims (EPSO), 2001.
- [15] N. Moreno, A. Alastuey, X. Querol, B. Artíñano, A. Guerra, J.A. Luaces, A. Lorente, J. Basora, Atmos. Environ. 41 (2007) 6331.
- [16] A. Alastuey, N. Moreno, X. Querol, M. Viana, B. Artíñano, J.A. Luaces, J. Basora, A. Guerra, Atmos. Environ. 41 (2007) 6366.
- [17] Real Decreto 34/2007, de 15 de noviembre, sobre la calidad del aire y protección de la atmosfera, 2007.
- [18] Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, 2011.

- [19] WHO, Air Quality and Health.  
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/> (consultat a Maig de 2013).
- [20] P. Lucialli, P. Ugolini, E. Pollini, Atmos. Environ. 41 (2007) 6421.
- [21] C. Álvarez, M.M. Jordán, J. Mateu, T.F. Sanfeliu, Contaminación atmosférica, Col·lecció Universitària, Diputació de Castelló, Castelló, 2004.
- [22] USEPA, Cancer Risk from outdoor exposure to air toxics, Office of Air Quality Planning and Standards, EPA-450/1-90-004a, 1990.
- [23] S.E. Palsson, B.J. Howard, T.D. Bergan, J. Paatero, M. Isaksson, S.P. Nielsen, J. Environ. Rad. 121 (2013) 75.
- [24] M. Guo, X. Wang, J. Li, H. Wang, H. Tani, Int. J. Remote Sens. 34 (2013) 4281.
- [25] A. Melkonyan, P. Wagner, Atmos. Environ. 67 (2013) 287.
- [26] M. Norval, A.P. Cullen, F.R. de Gruijl, J. Longstreth, Y. Takizawa, R.M. Lucas, F.P. Noonan, J.C. van der Leun, Photochem. Photobiol. Sci. 6 (2007) 232.
- [27] V. Desauziers, Trends Anal. Chem. 23 (2004) 252.
- [28] X. Domenech, Química atmosférica. Origen y efectos de la contaminación, Miriguano Ediciones, Madrid, 1991.
- [29] M. Ferencic, M. Lukic, J. Vadunec, T. Juranic, Desulfurization effect enhancement in natural gas production, Energy & Environment, Croacia, 2004.
- [30] J. Mata-Alvarez, S. Macé, P. Llabrés, Bioresource Technol. 74 (2000) 3.
- [31] S.J. Del Grosso, W.J. Parton, A.R. Mosier, D.S. Ojima, A.E. Kulmala, S. Phongpan, Global Biogeochem. Cy. 14 (2000) 1045.
- [32] R. Barro, J. Regueiro, M. Llompart, C. García-Jares, J. Chromatogr. A 1216 (2009) 540.
- [33] M. Hyttinen, P. Pasanen, P. Kalliokoski, Atmos. Environ. 35 (2001) 5709.
- [34] E. Padrón, N.M. Pérez, P.A. Hernández, H. Sumino, G.V. Melián, J. Barrancos, D. Nolasco, G. Padilla, S. Dionis, F. Rodríguez, I. Hernández, D. Calvo, M.D. Peraza, K. Nagao, Geology 41 (2013) 539.
- [35] P.M. Ayrís, A.F. Lee, K. Wilson, U. Kueppers, D.B. Dingwell, P. Delmelle, Geochim. Cosmochim. Acta 110 (2013) 58.
- [36] R.M. Harrison, El medio ambiente. Introducción a la química medioambiental y a la contaminación. Editorial Acribia, S.A., Zaragoza, 2003.
- [37] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, Sci. Total Environ. 407 (2009) 4312.
- [38] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, Environ. Int. 39 (2012) 200.
- [39] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, Environ. Monit. Assess. 161 (2010) 389.

- [40] M.R. Ras, R.M. Marcé, A. Cuadras, M. Mari, M. Nadal, F. Borrull, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 89 (2009) 543.
- [41] L. Schrooten, I. De Vlieger, L.I. Panis, C. Chiffi, E. Pastori, *Sci. Total Environ.* 408 (2009) 318.
- [42] X. Zhang, L. Shen, L. Zhang, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 17 (2013) 160.
- [43] K. Zhang, S. Batterman, *Sci. Total Environ.* 450–451 (2013) 307.
- [44] USEPA, MOVES 2010 policy guidance.  
<http://www.epa.gov/otaq/models/moves/420b09046.pdf> (consultat a Juliol de 2013).
- [45] P. Martín, B. Cabanas, I. Colmenar, M.S. Salgado, F. Villanueva, A. Tapia, *Atmos. Environ.* 70 (2013) 351.
- [46] W.S. Goliff, W.R. Stockwell, C.V. Lawson, *Atmos. Environ.* 68 (2013) 174.
- [47] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, R.M. Marcé, F. Borrull, *Environ. Health Perspect.* 119 (2011) 1110.
- [48] H.H. Liu, H.H. Yang, C.D. Chou, M.H. Lin, H.L. Chen, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 105.
- [49] A.P. Wickramasinghe, D.G.G.P. Karunaratne, R. Sivakanesan, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 2642.
- [50] C. Guerreiro, V. Thanh Dam, Preliminary results from air quality modelling in Dakar, Rapport de project, Dakar, Senegal, 2010.
- [51] D.J. Jacob, D.A. Winner, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 51.
- [52] G. Sarwar, K. Fahey, R. Kwok, R.C. Gilliam, S.J. Roselle, R. Mathur, J. Xue, J. Yu, W.P.L. Carter, *Atmos. Environ.* 68 (2013) 186.
- [53] *Atmos. Environ.* 44 (2010) 4735.
- [54] European Parliament and Council Directive 2005/33/EC, *Off. J. Eur. Commun.* L191 59.
- [55] C. Schembari, F. Cavalli, E. Cuccia, J. Hjorth, G. Calzolari, N. Pérez, J. Pey, P. Prati, F. Raes, *Atmos. Environ.* 61 (2012) 661.
- [56] A. Schembari, M. Triguero-Mas, A. de Nazelle, P. Dadvand, M. Vrijheid, M. Cirach, D. Martinez, F. Figueras, X. Querol, X. Basagaña, M. Eeftens, K. Meliefste, M.J. Nieuwenhuijsen, *Atmos. Environ.* 64 (2012) 287.
- [57] H. Akimoto, F. Sakamaki, M. Hoshino, G. Inoue, M. Okuda, *Environ. Sci. Technol.* 13 (1979) 53.
- [58] D. Grosjean, E.L. Williams II, E. Grosjean, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 830.
- [59] H. Takekawa, S. Chatani, A. Ito, *Atmos. Environ.* 68 (2013) 92.
- [60] S. Grice, J. Stedman, A. Kent, M. Hobson, J. Norris, J. Abbott, S. Cooke, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2154.
- [61] C. Schär, P.L. Vidale, D. Lüthi, C. Frei, C. Häberli, M.A. Liniger, C. Appenzeller, *Nature* 427 (2004) 332.



- [62] F. Meleux, F. Solmon, F. Giorgi, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 7577.
- [63] C.Y. Lin, D.J. Jacob, A.M. Fiore, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 3217.
- [64] S. Solberg, P. Coddeville, C. Forster, Ø. Hov, Y. Orsolini, K. Uhse, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005) 9003.
- [65] X. Querol, A. Alastuey, S. Rodríguez, F. Plana, C.R. Ruíz, N. Cots, G. Massagué, O. Puig, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 6407.
- [66] WHO, Air Quality Guidelines, Particulate matter (PM), 2000, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>, (consultat a Juliol de 2013).
- [67] USEPA, Determination of volatile organic compounds in ambient air using active samplingg onto sorbent tubes, 1999.
- [68] W.A. McClenny, M. Colon, *J. Chromatogr. A* 813 (1998) 101.
- [69] A. Palma, Compostos orgànics volàtils a l'atmosfera, Suport a la gestió ambiental d'activitats en el municipi, Diputació de Barcelona, Barcelona, 2004.
- [70] Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades, 2003.
- [71] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, G. Sánchez, P. Esplugas, *Waste Manage.* 32 (2012) 2469.
- [72] USEPA, Air Toxics Web Site. <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html> (consultat en Maig de 2013).
- [73] A. Godayol, R.M. Marcé, F. Borrull, E. Antico, J.M. Sánchez, *J. Sep. Sci.* 36 (2013) 1621.
- [74] K. Rumchev, J. Spickett, M. Bulsara, M. Phillips, S. Stick, *Thorax* 59 (2004) 746.
- [75] WHO, Air Quality Guidelines for Europe, Regional Office for Europe, 2000, [http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0005/74732/E71922.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf), (consultat a Juliol de 2013).
- [76] IARC. List of classifications by alphabetical order. Available at: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php> (consultat a Juliol de 2013).
- [77] M.A. Callahan, K. Sexton, *Environ Health Perspect* 115 (2007) 799.
- [78] E. Cetin, M. Odabasi, R. Seyfioglu, *Sci. Total Environ.* 312 (2003) 103.
- [79] L. Massolo, M. Rehwagen, A. Porta, A. Ronco, O. Herbarth, A. Mueller, *Environ. Toxicol.* 25 (2010) 339.
- [80] S. Yurdakul, M. Civan, G. Tuncel, *Atmos. Res.* 120–121 (2013) 298.
- [81] R. Barro, J. Regueiro, M. Llompart, C. García-Jares, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 540.

- [82] A. Esplugues, F. Ballester, M. Estarlich, S. Llop, V. Fuentes-Leonarte, E. Mantilla, C. Iñiguez, *Sci. Total Environ.* 409 (2010) 63.
- [83] L.S.R. Brickus, J.N. Cardoso, F.R. de Aquino Neto, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3485.
- [84] Q. Gao, Y. Sha, D. Wu, B. Liu, C. Chen, D. Fang, *Talanta* 101 (2012) 198.
- [85] J. Llusia, J. Peñuelas, A. Guenther, F. Rapparini, *Atmos. Environ.* 70 (2013) 149.
- [86] I. Toll, J.M. Baldasano, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 3069.
- [87] J.C. Larsen, P.B. Larsen, *Air Pollution and Health*, The Royal Society of Chemistry, 1998.
- [88] M. Bates, P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro, M. Tutino, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 6144.
- [89] M.S. García-Falcón, B. Cancho-Grande, J. Simal-Gandara, *Water Res.* 38 (2004) 1679.
- [90] F. Goodsir, T.T. Fisher, J. Barry, T. Bolam, L.D. Nelson, H.S. Rumney, J.L. Brant, *Mar. Pollut. Bull.* 72 (2013) 250.
- [91] M. Ciecierska, M.W. Obiedziński, *Food Chem.* 141 (2013) 1.
- [92] USEPA, Clean Air Act-List of 189 Hazardous Air Pollutants, 1994, <http://www.epa.gov/ttnatw01/orig189.html>, (consultat a Juliol de 2013).
- [93] EIONET, Criteria for EUROAIRNET. The EEA Air Quality Monitoring and Information Network EEA, Technical report N° 12, 1999.
- [94] IARC, Some non-heterocyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Lyon, France, 2010.
- [95] R. Mohanraj, P.A. Azeez, *Resonance* 8 (2003) 20.
- [96] J. Dejmek, I. Solansky, I. Benes, J. Lenicek, R.J. Sram, *Environ. Health Perspect.* 108 (2000) 1159.
- [97] R.J. Sram, B.B. Binkova, J. Dejmek, M. Bobak, *Environ. Health Perspect.* 113 (2005) 375.
- [98] K. Srogi, *Environ. Chem. Letters* 5 (2007) 169.
- [99] K. Sexton, S.H. Linder, D. Marko, H. Bethel, P.J. Lupo, *Environ. Health Perspect.* 115 (2007) 1388.
- [100] T. Wenzl, R. Simon, E. Anklam, J. Kleiner, *Trends. Anal. Chem.* 25 (2006) 716.
- [101] P. Šimko, *J. Chromatogr. B* 770 (2002) 3.
- [102] W. Jira, *Eur. Food Res. Technol.* 218 (2004) 208.
- [103] K. Sexton, D. Hattis, *Environ Health Perspect* 115 (2007) 825.
- [104] J.M. Delgado-Saborit, C. Stark, R.M. Harrison, *Environ. Int.* 37 (2011) 383.
- [105] A.M. Mastral, J.M. López, M.S. Callen, T. García, R. Murillo, M.V. Navarro, *Sci. Total Environ.* 307 (2003) 111.

- [106] M. Pufulete, J. Battershill, A. Boobis, R. Fielder, *Regul. Toxicol. Pharma.* 40 (2004) 54.
- [107] V.T. Vu, B.K. Lee, J.T. Kim, C.H. Lee, I.H. Kim, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 349.
- [108] I.C.T. Nisbet, P.K. LaGoy, *Regul. Toxicol. Pharma.* 16 (1992) 290.
- [109] P. Muller, B. Leece, D. Raha, Scientific criteria document for multimedia environmental standards development: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Part 1, Dose response assessment. Ministry of the Environment and Energy, Ottawa, Ontario, Canada, 1996
- [110] I.C. Lai, C.-L. Lee, K.-Y. Zeng, H.-C. Huang, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2029.
- [111] K. Ravindra, L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans, R. Van Grieken, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 771.
- [112] A. Srivastava, D. Som, *Chemosphere* 69 (2007) 458.
- [113] J. Pey, A. Alastuey, X. Querol, S. Rodríguez, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 4879.
- [114] P. López-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, M.P. López-Moure, M. Pineiro-Iglesias, D. Prada-Rodríguez, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 10 (2003) 98.
- [115] J. Rimetz-Planchon, E. Perdrix, S. Sobanska, C. Brémard, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 7274.
- [116] M. Kishida, A. Nishikawa, K. Fujimori, Y. Shibutani, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1340.
- [117] Y. Zhang, S. Tao, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 812.
- [118] E. Demircioglu, A. Sofuoglu, M. Odabasi, *CLEAN – Soil Air Water* 39 (2011) 319.
- [119] M. Kishida, K. Imamura, N. Takenaka, Y. Maeda, P. Viet, H. Bandow, *B. Environ. Contam. Tox.* 81 (2008) 174.
- [120] D. de Almeida Azevedo, L. Silveira Moreira, D. Soares de Siqueira, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 4987.
- [121] R. Jaffé, H. Carrero, A. Cabrera, J. Alvarado, *Water Air Soil Poll.* 71 (1993) 293.
- [122] I.G. Kavouras, J. Lawrence, P. Koutrakis, E.G. Stephanou, P. Oyola, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 4977.
- [123] J.M. Bayona, M. Casellas, P. Fernández, A.M. Solanas, J. Albaigés, *Chemosphere* 29 (1994) 441.
- [124] C. Guitart, N. García-Flor, J.C. Miquel, S.W. Fowler, J. Albaigés, *J. Mar. Sys.* 79 (2010) 210.
- [125] J. Doull, R. Cattley, C. Elcombe, B.G. Lake, J. Swenberg, C. Wilkinson, G. Williams, M. Van Gemert, *Regul. Toxicol. Pharma.* 29 (1999) 327.

- [126] ATSDR. Toxicological profile for di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 2002.
- [127] A.M. Reid, C.A. Brougham, A.M. Fogarty, J.J. Roche, *Anal. Chim. Acta* 634 (2009) 197.
- [128] E. Cortazar, L. Bartolomé, A. Delgado, N. Etxebarria, L.A. Fernández, A. Usobiaga, O. Zuloaga, *Anal. Chim. Acta* 534 (2005) 247.
- [129] M. Abb, T. Heinrich, E. Sorkau, W. Lorenz, *Environ. Int.* 35 (2009) 965.
- [130] H.M. Hwang, E.K. Park, T.M. Young, B.D. Hammock, *Sci. Total Environ.* 404 (2008) 26.
- [131] A. Peñalver, E. Pocurull, F. Borrull, R.M. Marcé, *J. Chromatogr. A* 872 (2000) 191.
- [132] L. Brossa, R.M. Marcé, F. Borrull, E. Pocurull, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 287.
- [133] B. Tienpont, F. David, P. Sandra, F. Vanwallegem, *J. Microcolumn Sep.* 12 (2000) 194.
- [134] Y. Kang, W. Den, H. Bai, F.-H. Ko, *J. Chromatogr. A* 1070 (2005) 137.
- [135] USEPA, Phthalates, TEACH Chemical Summary, 2007.
- [136] European Parliament and Council Directive 2005/84/EC, *Off. J. Eur. Commun.* (2005).
- [137] M.J. Silva, D.B. Barr, J.A. Reidy, K. Kato, N.A. Malek, C.C. Hodge, D. Hurtz Iii, A.M. Calafat, L.L. Needham, J.W. Brock, *Arch. Toxicol.* 77 (2003) 561.
- [138] G. Latini, C. De Felice, G. Presta, A. Del Vecchio, I. Paris, F. Ruggieri, P. Mzseo, *Environ. Health Perspect.* 111 (2003) 1783.
- [139] J.J. Adibi, F.P. Perera, W. Jedrychowski, D.E. Camann, D. Barr, R. Jacek, R.M. Whyatt, *Environ. Health Perspect.* 111 (2003) 1719.
- [140] P.M.D. Foster, E. Mylchreest, K.W. Gaido, M. Sar, *Hum. Reprod. Update* 7 (2001) 231.
- [141] ATSDR. Toxicological profile for diethylphthalate, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 1995.
- [142] ATSDR. Toxicological profile for di-n-octylphthalate, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 1997.
- [143] ATSDR. Toxicological profile for di-n-butyl phthalate, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 2001.
- [144] K.C. Ting, M. Gill, O. Garbin, *J. AOAC Int.* 92 (2009) 951.

- [145] R.A. Rudel, R.E. Dodson, L.J. Perovich, R. Morello-Frosch, D.E. Camann, M.M. Zuniga, A.Y. Yau, A.C. Just, J.G. Brody, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6583.
- [146] F. Mercier, P. Glorennec, O. Blanchard, B. Le Bot, *J. Chromatogr. A* 1254 (2012) 107.
- [147] S.S.H. Ho, J.Z. Yu, J.C. Chow, B. Zielinska, J.G. Watson, E.H.L. Sit, J.J. Schauer, *J. Chromatogr. A* 1200 (2008) 217.
- [148] W. Butte, O. Hostrup, G. Walker, *Gefahrst. Reinhalt. L.* 68 (2008) 79.
- [149] H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhart, A. Oddoy, H. Rüden, *Indoor Air* 14 (2004) 188.
- [150] W. Kersten, T. Reich, *Gefahrst. Reinhalt. L.* 63 (2003) 85.
- [151] R. Nagorka, C. Scheller, D. Ullrich, *Gefahrst. Reinhalt. L.* 65 (2005) 99.
- [152] H. Carlsson, U. Nilsson, G. Becker, C. Ostman, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2931.
- [153] L.A. Currie, *Appl. Radiat. Isotopes* 61 (2004) 145.
- [154] N. Amini, C. Crescenzi, *J. Chromatogr. B* 795 (2003) 245.
- [155] A. Marklund, B. Andersson, P. Haglund, *Chemosphere* 53 (2003) 1137.
- [156] H. Carlsson, U. Nilsson, C. Östman, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3885.
- [157] A.P. Snyder, C.S. Harden, *Org. Mass Spectrom.* 25 (1990) 53.
- [158] T. Otake, J. Yoshinaga, Y. Yanagisawa, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3099.
- [159] A.M. Saboori, D.M. Lang, D.S. Newcombe, *Chem. Biol. Interac.* 80 (1991) 327.
- [160] Shepelskaya NR, D. NE., *Gig. Sanit.* 2 (1980) 85.
- [161] P.A. Cload, D.W. Hutchinson, *Org. Mass Spectrom.* 18 (1983) 57.
- [162] WHO, Flame retardants: Tris(chloropropyl) phosphate and tris(2-chloroethyl) phosphate. *Environmental Health Criteria* 209, International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1998.
- [163] D. Lesage, H. Virelizier, J.C. Tabet, C.K. Jankowski, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15 (2001) 1947.
- [164] J. Ueyama, M. Kamijima, T. Kondo, K. Takagi, E. Shibata, T. Hasegawa, S. Wakusawa, T. Taki, M. Gotoh, I. Saito, *J. Chromatogr. B* 878 (2010) 1257.
- [165] A. Bacaloni, C. Cavaliere, P. Foglia, M. Nazzari, R. Samperi, A. Lagana, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21 (2007) 1123.
- [166] H.W. Chung, W.H. Ding, *Anal. Bioanal. Chem* 395 (2009) 2325.
- [167] J.B. Quintana, R. Rodil, P. López-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, *Anal. Bioanal. Chem* 388 (2007) 1283.
- [168] A. Möller, R. Sturm, Z. Xie, M. Cai, J. He, R. Ebinghaus, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 3127.
- [169] C. Bergh, R. Torgrip, C. Ostman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 24 (2010) 2859.

- [170] C. Bergh, R. Torgrip, G. Emenius, C. Östman, *Indoor Air* 21 (2011) 67.
- [171] C. Sánchez, M. Ericsson, H. Carlsson, A. Colmsjo, *J. Chromatogr. A* 993 (2003) 103.
- [172] T. Reemtsma, J.B. Quintana, R. Rodil, M. García-López, I. Rodríguez, *Trends. Anal. Chem.* 27 (2008) 727.
- [173] A. Sjödin, H.a. Carlsson, K. Thuresson, S. Sjölin, Å. Bergman, C. Östman, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2000) 448.
- [174] P. Andrzejewski, B. Kasprzyk-Hordern, J. Nawrocki, *Desalination* 176 (2005) 37.
- [175] J.E. Grebel, I.H.M. Suffet, *J. Chromatogr. A* 1175 (2007) 141.
- [176] B. Jurado-Sánchez, E. Ballesteros, M. Gallego, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 1200.
- [177] J.E. Grebel, C.C. Young, I.H.M. Suffet, *J. Chromatogr. A* 1117 (2006) 11.
- [178] H. Kodamatani, S. Yamazaki, K. Saito, A. Amponsaa-Karikari, N. Kishikawa, N. Kuroda, T. Tomiyasu, Y. Komatsu, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 92.
- [179] N. Ramírez, M.Z. Ozel, A.C. Lewis, R.M. Marcé, F. Borrull, J.F. Hamilton, *J. Chromatogr. A* 1219 (2012) 180.
- [180] J. Le Roux, H. Gallard, J.-P. Croué, *Water Res.* 45 (2011) 3164.
- [181] J.W.A. Charrois, M.W. Arend, K.L. Froese, S.E. Hrudey, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4835.
- [182] A.A. D'Archivio, M. Fanelli, P. Mazzeo, F. Ruggieri, *Talanta* 71 (2007) 25.
- [183] J.W. Munch, M.V. Bassett, *J. AOAC Int.* 89 (2006) 486.
- [184] M. Sleiman, R.L. Maddalena, L.A. Gundel, H. Destailats, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 7899.
- [185] J.J. Piade, S. Wajrock, G. Jaccard, G. Janeke, *Food Chem. Toxicol.* 55 (2013) 329.
- [186] K.D. Brunnemann, B. Prokopczyk, M.V. Djordjevic, D. Hoffmann, *Crit. Rev. Toxicol.* 26 (1996) 121.
- [187] M.J. López, E. Fernández, M. Pérez-Rios, J.M. Martínez-Sánchez, A. Schiaffino, I. Galán, A. Moncada, M. Fu, A. Montes, E. Saltó, M. Nebot, *Nicotine & Tobacco Research* 15 (2013) 992.
- [188] T. Whitehead, C. Metayer, M.H. Ward, M.G. Nishioka, R. Gunier, J.S. Colt, P. Reynolds, S. Selvin, P. Buffler, S.M. Rappaport, *Am. J. Epidemiol.* 169 (2009) 1113.
- [189] S. Kim, T. Aung, E. Berkeley, G.B. Diette, P.N. Breyse, *Environ. Res.* 108 (2008) 289.
- [190] E. Hoh, R.N. Hunt, P.J.E. Quintana, J.M. Zakarian, D.A. Chatfield, B.C. Wittry, E. Rodriguez, G.E. Matt, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 4174.

- [191] D. Hoffmann, N.J. Haley, J.D. Adams, K.D. Brunnemann, *Prev. Med.* 13 (1984) 608.
- [192] G.E. Matt, P.J.E. Quintana, M.F. Hovell, J.T. Bernert, S. Song, N. Novianti, T. Juarez, J. Floro, C. Gehrman, M. Garcia, S. Larson, *Tob. Control* 13 (2004) 29.
- [193] H.O. Hein, P. Suadicani, P. Skov, F. Gyntelberg, *Arch. Environ. Health* 46 (1991) 98.
- [194] S. Willers, H.O. Hein, L. Jansson, *Indoor Air* 14 (2004) 83.
- [195] S. Monarca, D. Feretti, A. Zanardini, M. Moretti, M. Villarini, B. Spiegelhalder, I. Zerbini, U. Gelatti, E. Lebbolo, *Mutat. Res.* 490 (2001) 159.
- [196] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 347.
- [197] J. Meier, I. Tegen, I. Mattis, R. Wolke, L. Alados Arboledas, A. Apituley, D. Balis, F. Barnaba, A. Chaikovskiy, M. Sicard, G. Pappalardo, A. Pietruczuk, D. Stoyanov, F. Ravetta, V. Rizi, *Atmos. Environ.* 47 (2012) 519.
- [198] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, *Talanta* 82 (2010) 719.
- [199] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, *Talanta* 74 (2008) 562.
- [200] N. Ramírez, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 4430.
- [201] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 1751.
- [202] K.A. Pratt, K.A. Prather, *Mass Spectrom. Rev.* 31 (2012) 17.
- [203] S.K. Pandey, K.-H. Kim, R.J.C. Brown, *Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 1716.
- [204] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1101.
- [205] V. Camel, M. Caude, *J. Chromatogr. A* 710 (1995) 3.
- [206] D.K.W. Wang, C.C. Austin, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 1089.
- [207] EN-13725, Air quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, 2003.
- [208] J.-H. Lee, S.M. Hwang, D.W. Lee, G.S. Heo, *B. Korean. Chem. Soc.* (2002) 488.
- [209] A.T. Nielsen, S. Jonsson, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 57.
- [210] USEPA, Compendium Method TO-14a, EPA/625/R-96/010b, 1999.
- [211] USEPA, Compendium Method TO-15, EPA/625/R-96/010b, 1999: .
- [212] K. Dettmer, W. Engewald, *Chromatographia* 57 (2003) S339.
- [213] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A* 1153 (2007) 130.
- [214] A. Kumar, I. Viden, *Environ. Monit. Assess.* 131 (2007) 301.
- [215] E. Woolfenden, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 2674.
- [216] H. Guo, K.L. So, I.J. Simpson, B. Barletta, S. Meinardi, D.R. Blake, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 1456.
- [217] E. Woolfenden, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 2685.
- [218] M. Marcé, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.* 32 (2012) 76.

- [219] M. Michulec, W. Wardencki, M. Partyka, J. Namieśnik, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 35 (2005) 117.
- [220] D. Helmig, W. Pollock, J. Greenberg, P. Zimmerman, *J. Geophys. Res.* (1996) 14697.
- [221] C.P. Ferrari, P. Kaluzny, A. Roche, V. Jacob, P. Foster, *Chemosphere* (1998) 1893.
- [222] K.L. Yang, J.G. Lo, *Chemosphere* (1998) 1587.
- [223] U. Wideqvist, V. Vesley, C. Johanson, A. Potter, E. Brorström-Lundén, K. Sjöberg, T. Jonsson, *Atmos. Environ.* (2003) 1963.
- [224] R. Roche, V. Thevenet, V. Jacob, P. Kalusny, C.P. Ferrari, P. Baussand, P. Foster, *Atmos. Environ.* (1999) 1905.
- [225] T. Knobloch, A. Asperger, W. Engewald, *J. Anal. Chem.* (1997) 189.
- [226] F. Kramp, A. Volz-Thomas, *Atmos. Environ.* (1997) 263.
- [227] P. Kalabokas, J.G. Bartzis, T. Bomboi, P. Ciccioi, S. Cieslik, R. Dlugi, P. Foster, D. Kotzias, R. Steinbrecker, *Atmos. Environ.* (1997) 263.
- [228] N. Ramírez, R.M. Marcé, F. Borruall, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 6226.
- [229] Y. Moussaoui, L. Tuduri, Y. Kerchich, B.Y. Meklati, G. Eppe, *Chemosphere* 88 (2012) 270.
- [230] D.L. Poster, M.M. Schantz, L.C. Sander, S.A. Wise, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 859.
- [231] N. Sauret, H. Wortham, J.P. Putaud, P. Mirabel, *Atmos. Environ.* (2008) 544.
- [232] E. Wauters, P. Van Caeter, G. Desmet, F. David, C. Devos, P. Sandra, *J. Chromatogr. A* 1190 (2008) 286.
- [233] G. Martins, S. Martins, A. Martins, M.C. Basto, G. Silva, *Environ. Monit. Assess.* 185 (2013) 6447.
- [234] M. Harper, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 129.
- [235] L. Lamaa, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.M. Chovelon, *Talanta* 115 (2013) 881.
- [236] M. Harper, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 129.
- [237] M. Ulman, Z. Chilmonczyk, *Chem. Anal. (Warsaw)* (2007) 173.
- [238] T. Salthammer, E. Uhde, *Organic Indoor Air Pollutants. Occurrence, Measurement, Evaluation*, Willey-VCH Verlag, Weinheim, 2009.
- [239] USEPA, *Compendium Method TO-17*, EPA/625/R-96/010b, 1999.
- [240] C.C. Abenet, *Cancer Invest.* 25 (2007) 189.
- [241] J. Dewulf, H.V. Langenhove, *J. Chromatogr. A* (1999) 163.
- [242] A. Kloskowski, M. Pilarczyk, J. Namieśnik, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32 (2002) 301.
- [243] K. Hytönen, P. Yli-Pirilä, J. Tissari, A. Gröhn, I. Riipinen, K.E.J. Lehtinen, J. Jokiniemi, *Aerosol Sci. Technol.* 43 (2009) 442.
- [244] A. Basis, C. Samara, *Environ. Pollut.* 169 (2012) 217.



- [245] S. Hazrati, S. Harrad, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7584.
- [246] A. Alastuey, N. Moreno, X. Querol, M. Viana, B. Artinano, J.A. Luaces, J. Basora, A. Guerra, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 6366.
- [247] X. Zhang, M.L. Diamond, M. Robson, S. Harrad, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 3268.
- [248] L. Tuduri, T. Harner, H. Hung, *Environ. Pollut.* 144 (2006) 377.
- [249] F.M. Jaward, N.J. Farrar, T. Harner, A.J. Sweetman, K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2003) 34.
- [250] S.N. Meijer, W.A. Ockenden, E. Steinnes, B.P. Corrigan, K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2002) 454.
- [251] S. Simonich, R. Hites, *Science* 269 (1995) 1851.
- [252] E. Gallego, F.X. Roca, X. Guardino, M.G. Rosell, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 1063.
- [253] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, *Talanta* 77 (2008) 774.
- [254] L. Tuduri, M. Millet, O. Briand, M. Montury, *Trends Anal. Chem.* 31 (2012) 38.
- [255] M. Manousakas, K. Eleftheriadis, H. Papaefthymiou, *Aerosol Air Qual. Res.* 13 (2013) 804.
- [256] J. Pey, A. Alastuey, X. Querol, *Sci. Total Environ.* 456-457 (2013) 267.
- [257] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *Talanta* 93 (2012) 1.
- [258] S. Yadav, A. Tandon, A.K. Attri, *J. Hazard. Mater.* 252-253 (2013) 29.
- [259] H.M. Xu, J. Tao, S.S.H. Ho, K.F. Ho, J.J. Cao, N. Li, J.C. Chow, G.H. Wang, Y.M. Han, R.J. Zhang, J.G. Watson, J.Q. Zhang, *Atmos. Environ.*
- [260] USEPA, *Compendium Method TO-13A*, EPA/625/R-96/010b, 1999.
- [261] C. García-Jares, J. Regueiro, R. Barro, T. Dagnac, M. Llompart, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 567.
- [262] R. Barro, C. García-Jares, M. Llompart, M. Herminia Bollain, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 1111 (2006) 1.
- [263] S. de Koning, H.G. Janssen, U.A.T. Brinkman, *Chromatographia* 69 (2009) S33.
- [264] V. Yusa, C. Coscolla, W. Mellouki, A. Pastor, M. de la Guardia, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 2972.
- [265] S.S. Albasse, R.N. Rao, Y.V. Swamy, K. Mukkanti, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 5537.
- [266] P. Haglund, E. Spinnel, *LC GC Eur.* (2010) 292.
- [267] A. Llop, F. Borrull, E. Pocurull, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 3692.
- [268] Z. He, G.-P. Yang, X.-L. Lu, H.-H. Zhang, *Environ. Pollut.* 177 (2013) 28.
- [269] A. Garrido, R. Martínez, J.L. Marínez, *J. AOAC Int.* 93 (2010) 284.
- [270] A. Llop, F. Borrull, E. Pocurull, *Talanta* 88 (2012) 284.

- [271] G. Fabrizi, M. Fioretti, L. Mainero Rocca, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 961.
- [272] A. Albinet, S. Tomaz, F. Lestremau, *Sci. Total Environ.* 450–451 (2013) 31.
- [273] K. Demeestere, J. Dewulf, B.D. Witte, H.V. Langenhove, *J. Chromatogr. A* (2007) 130.
- [274] V. Fernández, P. López, S. Muniategui, D. Prada, E. Fernández, X. Tomàs, *Anal. Lett.* (2004) 3313.
- [275] D.K.W. Wang, C.C. Austin, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 1099.
- [276] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, *Talanta* 74 (2008) 562.
- [277] M. Veillerot, A. Danel, S. Cetre, F. Tardif, *Mater. Sci. Eng. B* 102 (2003) 385.
- [278] M. Kosikowska, M. Biziuk, *Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1064.
- [279] E. Monteyne, P. Roose, C.R. Janssen, *Chemosphere* 91 (2013) 390.
- [280] L. Vallecillos, F. Borrull, E. Pocurull, *J. Sep. Sci.* 35 (2012) 2735.
- [281] A. Llop, E. Pocurull, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 575.
- [282] M. Akyuz, *Talanta* 71 (2007) 486.
- [283] M.A. Farajzadeh, N. Nouri, *Anal. Chim. Acta* 775 (2013) 50.
- [284] A. Salemi, R. Rasoolzadeh, M.M. Nejad, M. Vosough, *Anal. Chim. Acta* 769 (2013) 121.
- [285] R. Pozzi, P. Bocchini, F. Pinelli, G.C. Galletti, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 1808.
- [286] S. Walorczyk, D. Drożdżyński, J. Kowalska, D. Remlein-Starosta, A. Ziółkowski, M. Przewoźniak, B. Gnusowski, *Food Chem.* 139 (2013) 482.
- [287] M. Petrovic, E. Eljarrat, M.J. López de Alda, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 974 (2002) 23.
- [288] M.S. Alam, C.E. West, A.G. Scarlett, S.J. Rowland, R.M. Harrison, *Atmos. Environ.* 65 (2013) 101.
- [289] Q. Luo, D. Wang, Z. Wang, *Sci. Total Environ.* 437 (2012) 219.
- [290] P. Herrero, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marcé, *J. Chromatogr. A* (accepted) (2013).
- [291] Y.Y. Zhao, J. Boyd, S.E. Hrudey, X.F. Li, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7636.
- [292] C. Lee, W. Choi, J. Yoon, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9702.
- [293] C. Lee, W. Choi, Y.G. Kim, J. Yoon, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2101.
- [294] J.M. Boyd, S.E. Hrudey, X.F. Li, S.D. Richardson, *Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 1410.
- [295] C. Ripollés, E. Pitarch, J.V. Sancho, F.J. López, F. Hernández, *Anal. Chim. Acta* 702 (2011) 62.
- [296] K.E. Rakkestad, C.J. Dye, K.E. Yttri, J.A. Holme, J.K. Hongslo, P.E. Schwarze, R. Becher, *J. Environ. Monit.* 9 (2007) 1419.
- [297] S. Grosse, T. Letzel, *J. Chromatogr. A* 1139 (2007) 75.

- [298] C. Walgraeve, K. Demeestere, P. Wispelaere, J. Dewulf, J. Lintelmann, K. Fischer, H. Langenhove, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 1697.
- [299] J.E. Harries, T. Runnalls, E. Hill, C.A. Harris, S. Maddix, J.P. Sumpter, C.R. Tyler, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3003.
- [300] H. Shintani, *Chromatographia* 52 (2000) 721.
- [301] M. Petrovic, D. Barceló, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4560.
- [302] N.A. Penner, P.N. Nesterenko, M.M. Hyin, M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, *Chromatographia* 50 (1999) 611.
- [303] S. Jara, C. Lysebo, T. Greibrokk, E. Lundanes, *Anal. Chim. Acta* 407 (2000) 165.
- [304] M.T. Kelly, M. Larroque, *J. Chromatogr. A* 841 (1999) 177.
- [305] M. Castillo, D. Barceló, *Anal. Chim. Acta* 426 (2001) 253.
- [306] M. Castillo, M.F. Alpendurada, D. Barceló, *J. Mass Spectr.* 32 (1997) 1100.

## **2. OBJECTIUS**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

L'objectiu general de la present Tesi Doctoral és obtenir informació de la composició de l'atmosfera del Port de Tarragona per avaluar-ne la qualitat.

Per assolir aquest objectiu s'han avaluat les concentracions de diversos grups de compostos entre els quals hi ha els contaminants majoritaris ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,...), els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) i els compostos orgànics volàtils (VOCs), alguns dels quals es troben regulats per la Legislació Europea 2008/50/CE. A més, també s'ha avaluat la presència d'altres grups de contaminants orgànics que tot i que no es troben regulats a l'aire, també poden causar efectes perjudicials per a la salut. Entre aquests es troben les N-nitrosamines i els èsters de l'àcid ftàlic i èsters de l'àcid fosfòric, per als quals s'han desenvolupat mètodes analítics per a la seva determinació.

Així doncs, a partir de la determinació d'aquests contaminants orgànics a la fracció particulada i/o a la fracció gasosa de l'aire, es podrà disposar de més informació sobre la qualitat de l'aire al Port de Tarragona i comparar-la amb altres zones de la ciutat.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

### **3. PART EXPERIMENTAL, RESULTATS I DISCUSSIÓ**



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

Els contaminants atmosfèrics, com ja s'ha esmentat, inclouen una gran varietat de compostos, alguns dels quals es troben classificats per la USEPA com a principals contaminants atmosfèrics degut als seus efectes sobre la salut i el medi. Aquests contaminants atmosfèrics orgànics poden classificar-se també com a compostos volàtils i semivolàtils, característica que influirà sobre el fet de trobar-se en la fracció gasosa o bé en la fracció particulada de l'aire. Les baixes concentracions en les quals es troben presents al medi atmosfèric i les dificultats que presenten alguns compostos orgànics en el moment de ser determinats, comporta el desenvolupament de mètodes analítics acurats d'acord amb les propietats dels compostos atmosfèrics a estudiar i la matriu que serà analitzada.

En aquest capítol, on es descriu la part experimental i discussió de resultats, es comentaran els diferents estudis que s'han dut a terme en la present Tesi Doctoral. Aquests estudis han estat classificats en cinc apartats. En els apartats en els quals els resultats han estat publicats o estant pendents de ser publicats en una revista científica, s'inclou l'article científic en anglès. A l'Annex II es presenta un llistat de les publicacions que se'n deriven de la present Tesi Doctoral.

El primer apartat se centra en l'avaluació de dades de determinats contaminants majoritaris ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}$ ,...) procedents de la cabina atmosfèrica del Port de Tarragona, les quals han estat tractades i presentades a mode d'exemple, en diversos gràfics per tal de dur a terme una avaluació dels resultats. A més a més, han estat comparades amb les dades dels diversos contaminants majoritaris que es mesuren en altres zones de la ciutat de Tarragona. Així doncs, es presenta un estudi comparatiu amb les dades obtingudes de la xarxa de vigilància i prevenció de la contaminació atmosfèrica (XVPCA) i es realitza una discussió dels resultats obtinguts.

El segon apartat se centra en la determinació dels compostos orgànics volàtils (VOCs) en les mostres recollides al Port de Tarragona. En aquest apartat es descriu el mètode desenvolupat i es presenta una discussió dels resultats obtinguts de la zona de mostreig del port (Moll de la Química), la qual es caracteritza per ser una zona amb gran influència de productes inflamables.

En el tercer apartat es presenten els resultats obtinguts en la determinació dels PAHs i en l'avaluació del risc al qual s'està exposat a la zona del Port de Tarragona per la presència d'aquests contaminants atmosfèrics.

El quart apartat se centra en la determinació de diversos èsters de l'àcid ftàlic (ftalats), l'adipat i èsters de l'àcid fosfòric (organofosfats) cada vegada més emprats com a plastificants i retardants de flama i amb diversos efectes sobre la salut. Es determinen els dos grups de contaminants orgànics en la fracció particulada i a la fracció gasosa de l'aire, optimitzant un mètode analític en cada cas per a la determinació d'aquests compostos.

L'últim apartat se centra en la determinació de diverses N-nitrosamines i la nicotina en la fracció particulada de l'aire (PM<sub>10</sub>) al Port de Tarragona i comparar els resultats obtinguts amb els de la ciutat per tal d'avaluar la qualitat de l'aire al Port de Tarragona.

### **3.1. Determinació de contaminants majoritaris**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

### 3.1.1. Introducció

Degut al constant interès per controlar la qualitat de l'aire, cada vegada es duen a terme més estudis sobre el medi atmosfèric i els contaminants que s'hi troben presents [1,2], ja que segons les recomanacions per part de l'Organització Mundial de la Salut (OMS) [3] per tal de prevenir riscos per a la salut, cal establir un control d'aquells contaminants orgànics que es troben regulats per la Legislació Europea [4,5]. Aquests compostos, com s'ha esmenat anteriorment, engloben un conjunt de contaminants primaris i secundaris els quals poden empobrir la qualitat de l'aire i alterar les condicions meteorològiques de la zona on es presentin [6-9].

Per tal de controlar aquells contaminants que es troben amb major freqüència a l'atmosfera, la Generalitat de Catalunya va establir una Xarxa de Vigilància i Prevenció de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA) situada en diversos indrets de Catalunya ([www.gencat.cat/dmah/](http://www.gencat.cat/dmah/)). Aquesta xarxa disposa d'unes cabines que contenen analitzadors automàtics de diversos contaminants atmosfèrics entre els quals hi ha el  $\text{NO}_x$ , el  $\text{SO}_2$ , el CO, l' $\text{O}_3$  i les partícules en suspensió ( $\text{PM}_{2,5}$  i  $\text{PM}_{10}$ ). Aquestes mesures es realitzen en continu i permeten obtenir dades de les concentracions dels diferents contaminants. Alguns contaminants es determinen en totes les cabines i d'altres, només en algunes en funció de la seva ubicació.

Com s'ha comentat, els nivells d'immissió d'aquests contaminants primaris i secundaris es troben regulats segons el Reial Decret 102/1011 que aplica la Directiva Europea 2008/50/CE [5], en la qual s'ha incorporat els valors màxims recomanats per les partícules en suspensió inferiors a 2,5 micres ( $\text{PM}_{2,5}$ ), no presents en l'anterior directiva.

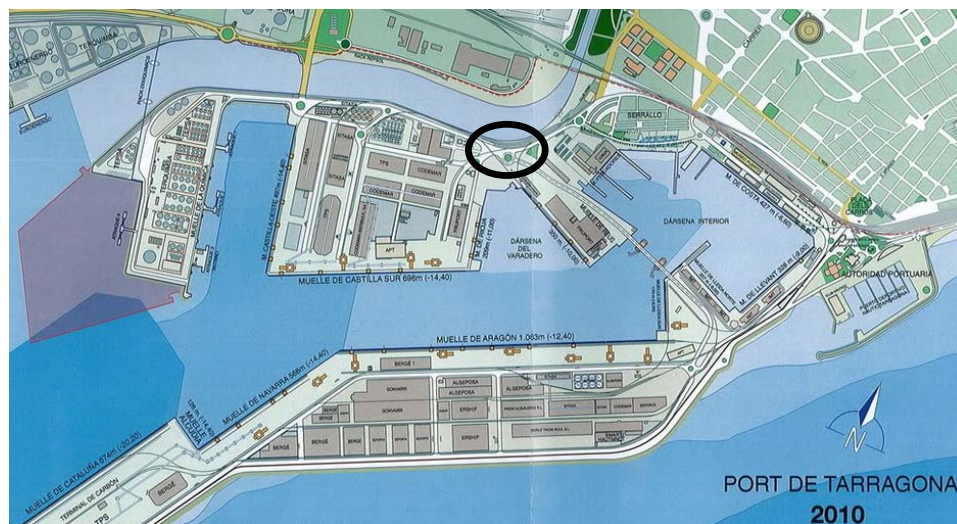
La importància en l'estudi d'aquests contaminants es troba en els efectes que aquests causen sobre la salut i el canvi climàtic que aquests poden provocar [8,10,11]. Un exemple el trobem en l' $\text{O}_3$ , contaminant secundari, el qual es genera a partir de la presència d'altres contaminants atmosfèrics, principalment dels VOCs i dels òxids de nitrogen ( $\text{NO}_x$ ) provocant per exemple, la boira fotoquímica, diversos canvis en les condicions meteorològiques, així com problemes de salut, entre d'altres [11].

Així doncs, a partir de les dades recollides dels diversos contaminants majoritaris que es controlen a partir de la cabina atmosfèrica situada dins del Port de Tarragona, s'ha dut a terme una avaluació de la seva presència. Aquestes

dades han estat recollides durant quatre anys, i es presenten de forma resumida per mitjà de gràfics a partir dels quals es fa una avaluació de les dades. A més a més, aquestes dades han estat comparades amb d'altres procedents de la ciutat de Tarragona. Per tant, en aquest apartat es presenta un resum de les dades del Port de Tarragona i de l'estudi comparatiu amb altres zones d'interès per tal d'avaluar l'estat de la qualitat de l'aire de Port de Tarragona, tenint en compte la situació en la qual es troben altres punts de la ciutat.

### 3.1.2. Part experimental

Com s'ha esmentat anteriorment, el Port de Tarragona disposa d'una cabina en la qual es troben instal·lats uns equips de mesura de diversos contaminants atmosfèrics com són el  $\text{SO}_2$ , el  $\text{NO}_x$ , el  $\text{CO}$ , l' $\text{O}_3$ , les partícules en suspensió ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{PM}_{10}$ ) i també una estació meteorològica a partir de la qual s'enregistren els valors de temperatura, humitat relativa, pressió atmosfèrica, velocitat i direcció del vent, entre d'altres. La localització de la cabina atmosfèrica es troba marcada a la figura 1.



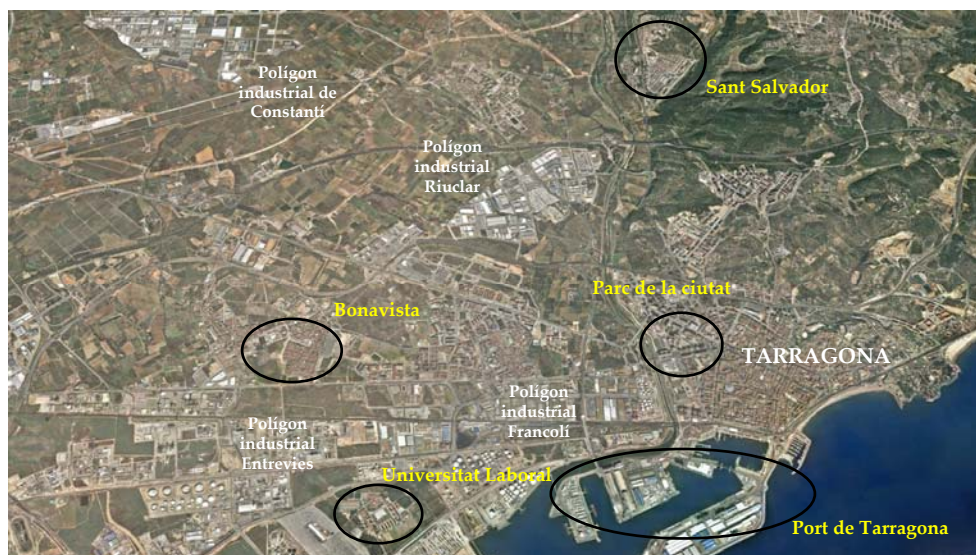
**Figura 1.** Mapa del Port de Tarragona on es marca la localització de la cabina atmosfèrica.

Les dades procedents del Port de Tarragona s'obtenen en línia i es poden visualitzar des de les oficines de l'Autoritat Portuària per mitjà d'un control remot.

Així doncs, les dades poden ser controlades i extretes des del programa en qualsevol moment i de forma instantània. Tot i la possibilitat de veure en línia els valors de concentració dels diversos contaminants majoritaris, el programa emmagatzema les dades de les mitjanes de cada 10 minuts, les quals han estat tractades en funció dels requeriments de l'estudi que es volia dur a terme.

Per altra banda, a la figura 2 es mostra un mapa on es troben localitzades les diverses cabines atmosfèriques situades a la zona de Tarragona a partir de les quals s'obtenen les dades de concentració dels diferents contaminants atmosfèrics esmentats anteriorment. Aquestes dades de mitjanes horàries han estat extretes directament de la xarxa en línia i han estat emprades per a dur a terme l'estudi comparatiu de les dades del Port de Tarragona amb les de les altres zones de la ciutat (Bonavista, Sant Salvador, el Parc de la Ciutat i la Universitat Laboral).

L'estudi comparatiu s'ha dut a terme tractant les dades de les mitjanes diàries de cada contaminant atmosfèric des d'octubre de 2009 fins al maig de 2013, per tal d'establir un control també, pel que fa als valors màxims que marca la Legislació per a la prevenció de la qualitat de l'aire [5].



**Figura 2.** Mapa localització dels punts de mesurament de la Generalitat de Catalunya (XVPCA) de l'àrea de Tarragona.



Per tant, al Port de Tarragona es disposa d'una cabina, en la qual es troben diversos equips de mesura automàtica. En el cas de l'analitzador del SO<sub>2</sub>, aquest realitza l'anàlisi de les mostres d'aire per mitjà de la tècnica de la fluorescència. Per a l'obtenció dels valors dels diversos òxids de nitrogen, l'analitzador funciona a través de la tècnica de la quimioluminescència mesurant la concentració de NO, NO<sub>x</sub> i NO<sub>2</sub>. L'analitzador de CO funciona per correlació gasosa, per absorció de la radiació infraroja (IR) i finalment, l'analitzador d'O<sub>3</sub> mesura l'absorbància de la radiació UV a una longitud d'ona determinada. L'equip automàtic per a mesurar el contingut en partícules funciona per mitjà d'una radiació que mesura les partícules que hi passen pel seu feix de llum.

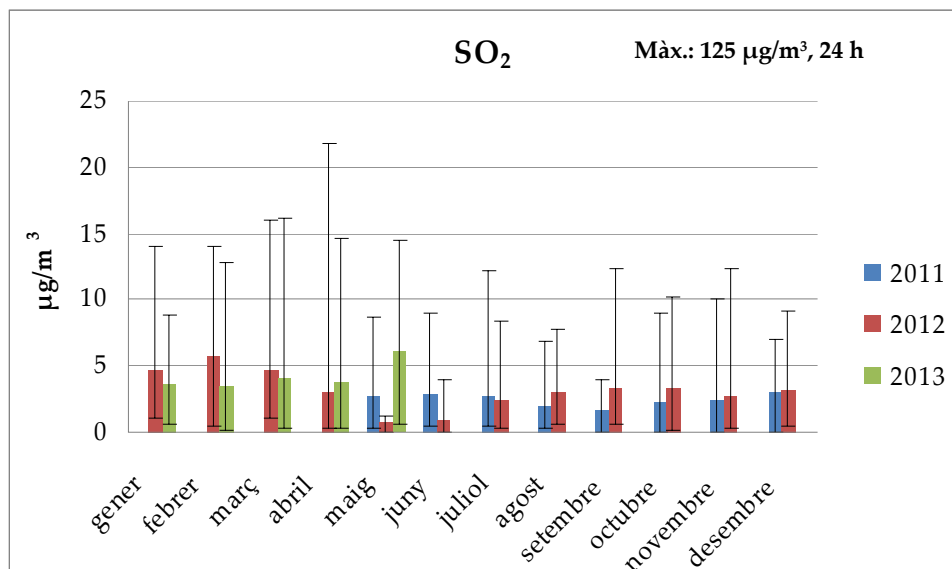
### 3.1.3. Resultats i discussió

Les dades extretes dels diversos analitzadors del Port de Tarragona durant el període estudiat han estat tractades per tal d'obtenir informació representada en forma de gràfics mostrats a les següents figures. Tot i que l'estudi comparatiu es va iniciar a l'octubre de 2009, a mode d'exemple es presenten les dades recollides corresponent al període comprès entre maig de 2011 fins a maig de 2013.

Al gràfic de la figura 3 es pot observar la concentració mitjana del SO<sub>2</sub> durant els diferents mesos dels anys 2011, 2012 i 2013. S'indiquen per mitjà de barres d'error, els valors màxims i mínims pel que fa a cada mes de l'any. En aquest gràfic es pot observar que els valors de les mitjanes de concentració diàries del SO<sub>2</sub> d'acord amb el Reial Decret 102/2011 [5], són molt inferiors al valor màxim diari que s'estableix (125 µg/m<sup>3</sup>, 24h).

Com es pot observar al mateix gràfic, es troba un màxim de concentració superior als 20 µg/m<sup>3</sup> corresponent al mes d'abril de 2012, però tots els altres valors diaris màxims són inferiors als 20 µg/m<sup>3</sup>, de manera que els valors no difereixen molt entre ells.

Durant aquest mes en concret, es van desenvolupar diverses obres a la zona, les quals requerien de la presència de diversos mitjans de transport rodat, a partir dels quals es desenvolupaven diàriament processos de càrrega i descàrrega de materials, mantenint els motors encesos.



**Figura 3.** Mitjanes mensuals de SO<sub>2</sub> corresponents al Port de Tarragona.

Tot i així, com s'ha comentat anteriorment, els màxims de concentració de SO<sub>2</sub> han estat inferiors al valor màxim recomanat per la Legislació Europea [4]. D'acord amb un estudi realitzat per la l'Agència del Medi Ambient Europea (EEA) [12] a Europa a l'any 2010, es va observar que les emissions de SO<sub>2</sub> en els darrers anys ha anat disminuint fins a un 54 %, comparades amb les de l'any 2001, observant que les emissions procedents del trànsit rodat han estat inferiors. En aquest cas, es pot observar que no es troba una tendència en els valors de concentració d'aquest contaminant primari pel que fa als diferents anys representats.

A la figures 4 i 5 es presenten els gràfics corresponents a les mitjanes mensuals pel que fa al NO i al NO<sub>2</sub>, respectivament, durant els diversos mesos dels anys 2011, 2012 i 2013. Es mostren també, els valors diaris màxims i mínims de cada mes representats per mitjà de barres d'error. Pel que fa al gràfic del NO i del NO<sub>2</sub>, per una banda, es pot observar una marcada tendència pel que fa a les mitjanes de concentració obtingudes durant els mesos d'estiu (maig-octubre) vers els mesos d'hivern (novembre-abril) degut a la influència de la inversió tèrmica. Durant els mesos d'estiu, les concentracions de NO i NO<sub>2</sub> a l'atmosfera disminueixen, com a conseqüència també de les reaccions de formació d'ozó [13].

Per altra banda, és important destacar la influència que presenten d'altres factors en els nivells de concentració dels  $\text{NO}_x$  com ara, el trànsit rodat. Una de les principals fonts d'emissió dels òxids de nitrogen es dona com a conseqüència dels processos de combustió a temperatures elevades, com en el cas dels motors dels cotxes i les indústries [8]. Tot i que el NO representa la major part de les emissions del total dels òxids de nitrogen ( $\text{NO}_x$ ), el  $\text{NO}_2$  pot representar una contribució entre el 5 i el 10 % de les emissions procedents dels vehicles, destacant així que tot i que es troba un descens en les concentracions obtingudes dels diversos òxids de nitrogen a l'estiu, les constants emissions procedents del trànsit rodat han d'estar controlades, d'acord amb el que recomana l'OMS per a la prevenció de la salut humana i la vegetació [14].

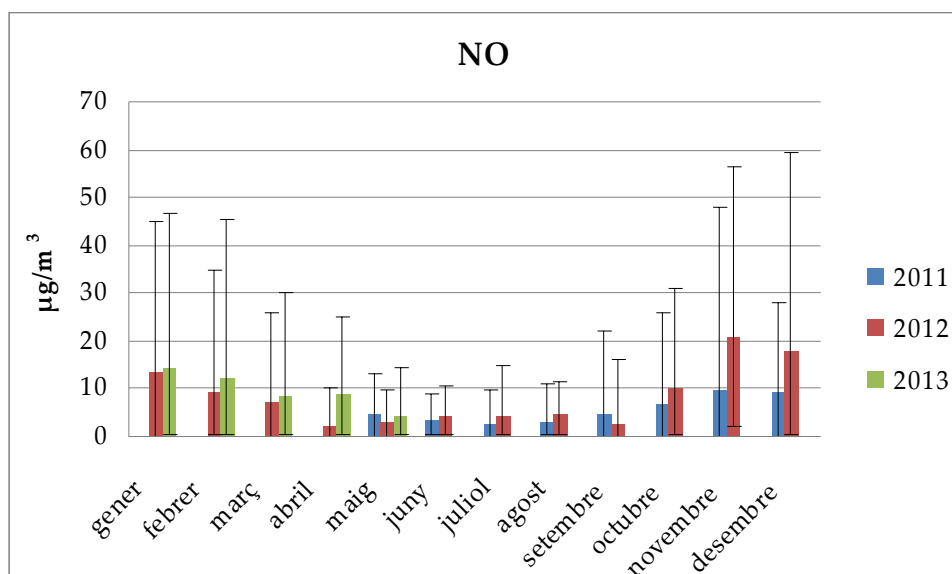


Figura 4. Mitjanes mensuals de NO corresponents al Port de Tarragona.

Per altra banda, si s'observen els màxims de concentració representats a través de les barres d'error, es pot observar que es troben valors entre  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\text{NO}_2$ ) i els  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (NO) en algun dia puntual de l'any.

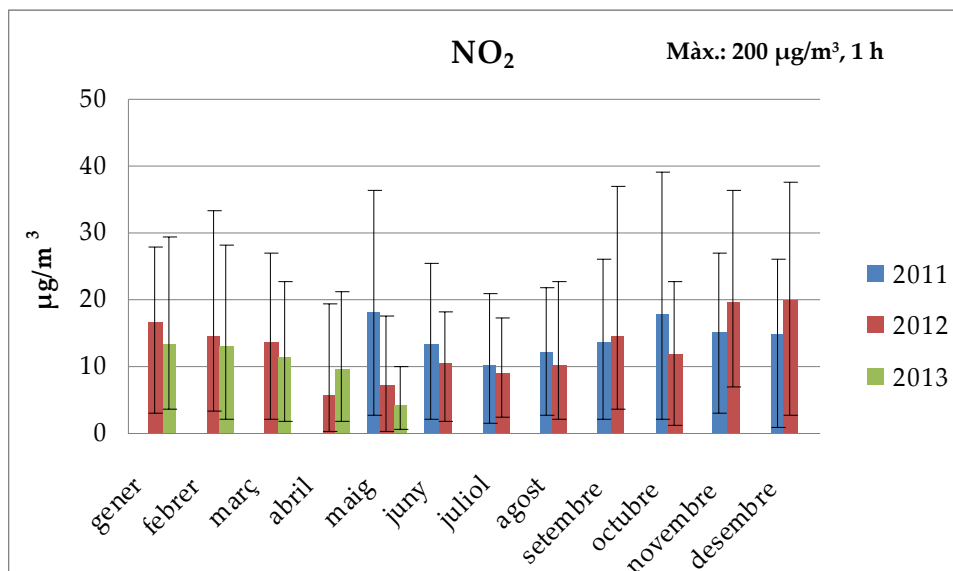


Figura 5. Mitjanes mensuals de NO<sub>2</sub> corresponents al Port de Tarragona.

Tenint en compte els valors màxims que s'han obtingut, s'ha dut a terme un estudi detallat en una franja horària d'acord amb el valor màxim que estableix la Legislació (200 µg/m<sup>3</sup>, 1h) per tal d'avaluar la presència d'aquest contaminant atmosfèric al medi. En aquests casos, s'ha pogut observar que no es supera el màxim establert per a la protecció de la salut humana. Pel que fa al NO, aquest no es troba legislat en aire, ja que es representa en funció de les concentracions de NO<sub>x</sub> i NO<sub>2</sub> a l'atmosfera.

D'acord amb el que s'ha comentat anteriorment respecte als valors obtinguts dels òxids de nitrogen (NO i NO<sub>x</sub>), a la figura 6 es presenta el gràfic corresponent a les concentracions mitjanes diàries d'O<sub>3</sub> obtingudes seguint el mateix model que en els paràmetres anteriors. Com s'ha comentat, l'O<sub>3</sub> és un contaminant atmosfèric que es forma com a conseqüència de les reaccions que es donen entre els VOCs, els NO<sub>x</sub> [12].

Com es pot observar, les concentracions d'O<sub>3</sub> durant els mesos d'estiu (maig-octubre), han estat superiors, ja que durant els mesos de major radiació solar s'afavoreixen les reaccions de formació d'O<sub>3</sub>, comportant un augment de les concentracions.

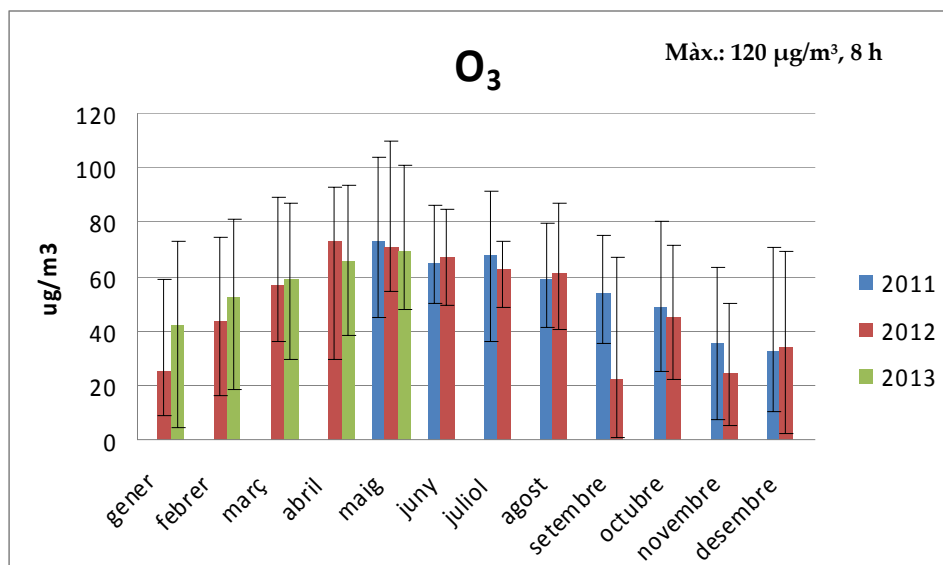


Figura 6. Mitjanes mensuals de O<sub>3</sub> corresponents al Port de Tarragona.

En aquest cas, s'han avaluat també les mitjanes mensuals per tal d'observar la tendència en els valors de concentració de l'O<sub>3</sub>. Però, cal destacar que s'han tingut en compte el valor de la mitjana de cada 8 hores per tal de controlar les superacions puntuals d'acord amb el valor màxim que estableix la Legislació Europea [4]. S'ha pogut observar que d'acord amb el valor màxim legislat (120 µg/m<sup>3</sup>, 8h), no hi ha hagut cap valor mig que l'hagi superat, tot i que els màxims que s'assoleixen en alguns casos puntuals arriben a superar els 100 µg/m<sup>3</sup>.

Segons el que recomana l'OMS, el límit establert pel que fa a les concentracions d'O<sub>3</sub> hauria de ser reduït de 120 µg/m<sup>3</sup> (8h) a 100 µg/m<sup>3</sup>, basant-se en els casos de mortalitat que s'han donat fins i tot a valors inferiors de 120 µg/m<sup>3</sup> [12].

Pel que fa als valors obtinguts de CO, es pot observar al gràfic de la figura 7 que les mitjanes mensuals són inferiors al valor màxim legislat de 10 mg/m<sup>3</sup> per a 8 hores, de manera que no s'ha superat en cap cas aquest valor. Com s'ha comentat anteriorment, aquest contaminant primari es troba principalment, com a conseqüència del trànsit rodat, procedent dels processos de combustió incompleta.

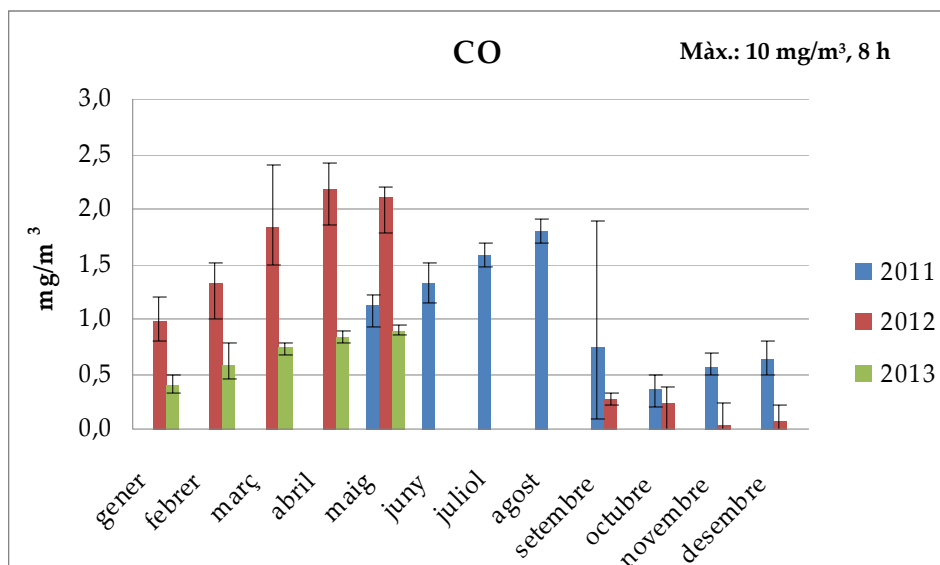


Figura 7. Mitjanes mensuals de CO corresponents al Port de Tarragona.

Degut a la influència de diversos paràmetres (condicions meteorològiques, densitat de trànsit, entre d'altres), les concentracions de CO es veuen sotmeses a diverses variacions. Un estudi dut a terme per l'EEA va mostrar que a Europa es troben diversos països en els quals s'excedeix el límit establert que recomana la Legislació Europea. Algunes d'aquestes països són per exemple Àustria, Bulgària, Alemanya, Suècia, entre d'altres, destacant que aquest últim, va excedir el límit establert com a conseqüència d'un esdeveniment de cotxes clàssics que va tenir lloc a Estocolm, durant un cap de setmana [12]. Al Port de Tarragona no s'han detectat episodis en els quals s'hagi superat el màxim establert dels 10 mg/m<sup>3</sup>.

A mode d'exemple es presenten també els valors diaris obtinguts al Port de Tarragona durant el mes de gener de 2012 i els obtinguts al mes d'agost de 2012 pel que fa al NO<sub>2</sub>, un dels contaminants majoritaris, relacionat amb les emissions procedents del trànsit. Com es pot observar a la figura 8, els valors obtinguts per al NO<sub>2</sub> durant els mes de gener han estat lleugerament superiors als obtinguts durant el mes d'agost, ja que la densitat de trànsit durant l'època d'estiu pateix un descens en relació amb el que es va predir a l'estudi dut a terme per Takekawa et al. [15], pel que fa a les emissions de NO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> estimades procedents del trànsit rodat a la ciutat de Tokio.

Relacionat amb aquests tipus de contaminants majoritaris, recentment Schrooten et al. [13] van realitzar un estudi a partir del qual s'emprava un model (basat en un sistema de referència europeu) per al càlcul de les emissions procedents del transport marítim. A partir d'aquest, es va poder observar que a Espanya, fins a un 90 % de les emissions que es produeixen poden estar relacionades amb processos de combustió procedents de la maquinària emprada de les activitats industrials i portuàries.

En aquest estudi [13], es va concloure que la reducció en les emissions de  $\text{NO}_x$  procedents del trànsit es veien reflectides en les concentracions de  $\text{NO}_2$  obtingudes, establint la relació entre ambdós paràmetres. En aquest sentit, també es va estimar que la reducció de les concentracions d' $\text{O}_3$  es veien també influenciades per la reducció en les emissions de  $\text{NO}_x$ , relacionant la presència dels diversos contaminants majoritaris amb la temperatura i conclouent per tant, que les condicions meteorològiques poden influir sobre les concentracions d'aquests contaminants atmosfèrics.

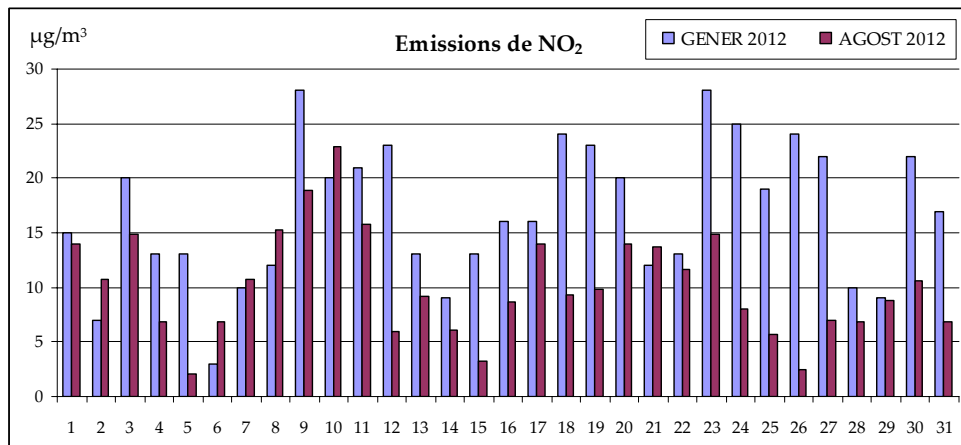


Figura 8. Gràfic comparatiu de  $\text{NO}_2$  del mes de gener i d'agost de 2012.

A més, les dades obtingudes a partir de la cabina atmosfèrica del Port de Tarragona han estat tractades per tal d'estudiar el comportament del  $\text{NO}_2$  i l' $\text{O}_3$  al llarg d'un dia, el 15 de maig de 2012 (figura 9 i figura 10) per tal d'avaluar el comportament que presenten, les variacions i les possibles causes d'aquestes. Es pot observar que a partir de les 5 de la matinada fins a les 12 del migdia la concentració de  $\text{NO}_2$  va anar augmentant, degut a la influència de la radiació solar

i per tant també, la formació de l'ozó. Per altra banda, aquest augment en les concentracions de  $\text{NO}_2$  en aquest període de temps podrien estar influenciades també per la presència del trànsit, donat que es correspon amb les hores del dia en les quals es comencen a desenvolupar les activitats laborals.

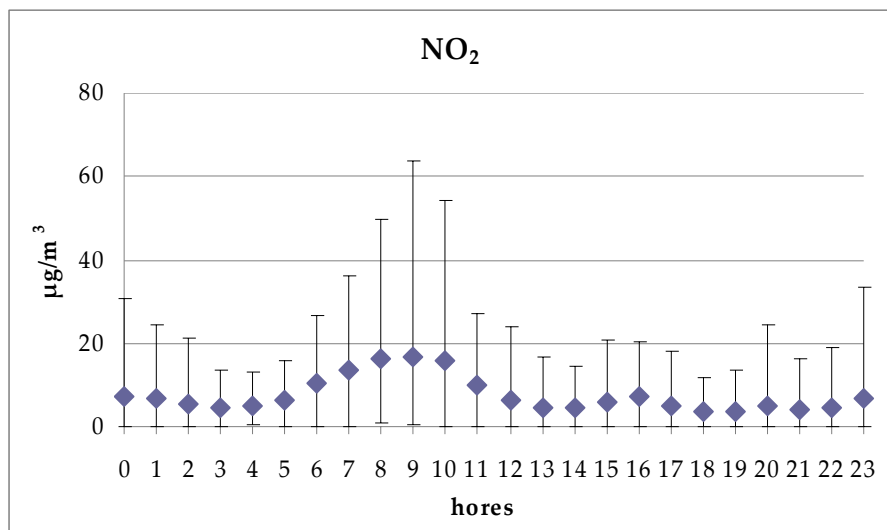


Figura 9. Gràfic mitjana horària de l' $\text{O}_3$  del mes de maig de 2012.

Recentment, Schembari et al. [16] van dur a terme un estudi sobre els nivells de pol·lució a Barcelona i l'afectació que poden tenir sobre les dones embarassades. En aquest estudi, es van estudiar diversos contaminants majoritaris com ara els  $\text{NO}_x$ , el  $\text{NO}_2$  i les partícules  $\text{PM}_{2.5}$  en ambients interiors i exteriors de les cases en les quals vivien i als llocs de treball. Es va observar que les concentracions dels òxids de nitrogen ( $\text{NO}_x$  i  $\text{NO}_2$ ) obtingudes a Barcelona eren quatre vegades superiors que les que es van obtenir en un estudi realitzat a Londres [17] on la contribució de les emissions procedents dels vehicles representen un 50 % del total. Així doncs, el valor màxim de concentració obtingut a Barcelona va ser de  $83,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per al cas del  $\text{NO}_2$ , en ambients exteriors, fet que demostra la importància de controlar els nivells de concentració d'aquest contaminant atmosfèric i el fet de reduir el nombre d'activitats relacionades amb les seves emissions, tot i que destaquen que hi ha una carència d'informació relacionada amb les partícules  $\text{PM}_{2.5}$ .



A la figura 10 es mostren les concentracions mitjanes d'O<sub>3</sub> al llarg del dia 15 de maig. Per una banda, es pot observar que les concentracions més baixes es donen en les hores del dia en les quals la radiació solar és menys intensa o nul·la, ja que aquesta presenta una influència en la formació d'aquest contaminant secundari. Per altra banda, si es compara amb el gràfic de les concentracions de NO<sub>2</sub> (figura 9) es pot observar que quan les concentracions d'aquest són inferiors, les de l'O<sub>3</sub> augmenten lleugerament, fet que es dona també com a conseqüència de les reaccions de formació de l'O<sub>3</sub>, les quals es veuen influenciades per la presència de NO<sub>2</sub> al medi. Així doncs, es pot observar que en les hores en les quals la radiació solar és més intensa es troben alguns valors de concentració que arriben als 100 µg/m<sup>3</sup>, el qual ha de ser controlat. Segons un estudi presentat per l'EEA es comenta que cal tenir en compte els augments en els nivells de concentració de l'O<sub>3</sub>, ja que la mortalitat diària i per cardiopaties augmenta un 0,3 % i un 0,4 % respectivament, per un augment de 10 µg/m<sup>3</sup> en la concentració d'O<sub>3</sub> [12].

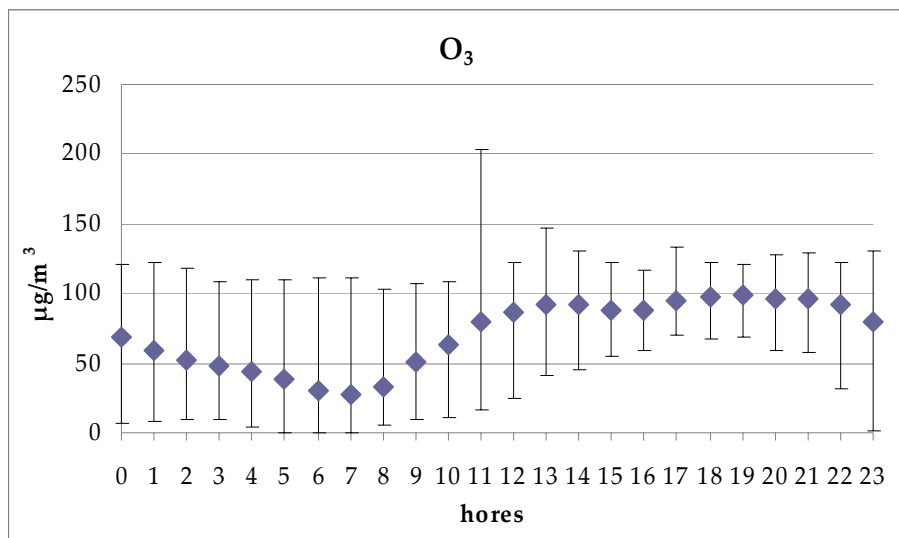
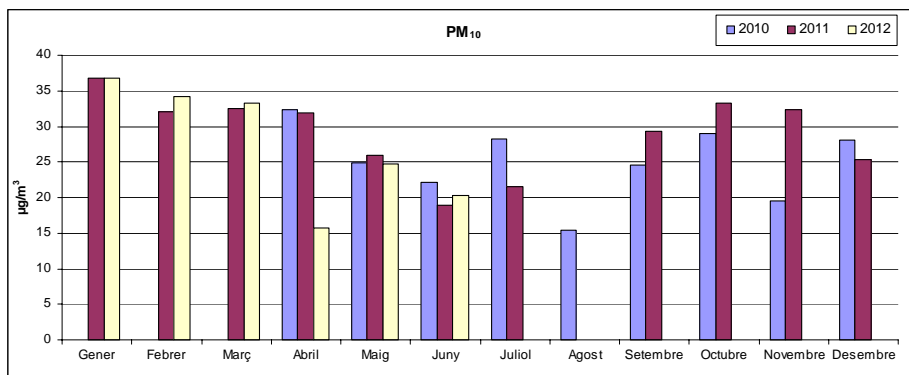


Figura 10. Gràfic mitjana horària de l'O<sub>3</sub> del mes de maig de 2012.

Cal destacar que en aquest cas s'ha arribat a obtenir un màxim de concentració d'O<sub>3</sub> de 200 µg/m<sup>3</sup>, el qual ha estat analitzat per tal de predir la causa d'aquest màxim. El que s'ha observat en aquest cas és que es va donar un increment puntual de les emissions de NO<sub>2</sub> com a conseqüència d'una activitat portuària les quals, influenciades per la radiació solar en aquell moment, van esdevenir un màxim de concentració puntual d'O<sub>3</sub>.

En un estudi realitzat per Zabalza et al. [18] en el que es va dur a terme una avaluació sobre els nivells de pol·lució a Navarra, es va demostrar que les concentracions màximes d'O<sub>3</sub> es produïen en èpoques on les temperatures eren més altes d'acord amb els efectes de la radiació solar, donat que es produeixen les reaccions fotoquímiques pròpies per a la formació d'aquest contaminant atmosfèric.

A continuació, es presenten els resultats obtinguts a partir de l'estudi gravimètric que ha dut a terme el Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya d'acord amb el mètode establert per la Norma UNE-EN 12341:1999 [19] pel que fa a les partícules PM<sub>10</sub>. Com es pot observar a la figura 13, es troben poques diferències entre els diversos mesos estudiats i entre els diferents anys, tot i que es pot concloure que durant els períodes de majors temperatures (primavera-estiu), el contingut en partícules PM<sub>10</sub> ha estat lleugerament inferior que durant els mesos de menors temperatures (tardor-hivern), possiblement influenciat per l'activitat present a la zona durant els diferents períodes o bé els efectes de les condicions meteorològiques.



**Figura 13.** Mitjana mensual de les concentracions de PM<sub>10</sub> al Port de Tarragona.

Pel que fa a la nova normativa vigent per a les partícules en suspensió de mida inferior a 2,5 micres (PM<sub>2,5</sub>), no es troben valors que superin els 40 µg/m<sup>3</sup> (24h) i tampoc es troben valors superiors als 50 µg/m<sup>3</sup> (24h), que s'estableix per al cas de les de les partícules inferiors a 10 micres (PM<sub>10</sub>), per als mesos en els quals s'han disposat d'aquestes dades procedents del Port de Tarragona.

Per altra banda, com es pot observar al gràfic de la figura 13, els valors mitjans de concentració al Port de Tarragona han estat entre els 15 µg/m<sup>3</sup> i els 37 µg/m<sup>3</sup>,

coincidint amb els valors de concentració que es van trobar en anteriors estudis a Espanya, destacant que a Barcelona i a les Illes Canàries va ser on es van trobar els valors de concentració màxims per a les partícules  $PM_{10}$ , seguits per la ciutat de Tarragona [20]. Aquest fet es dona com a conseqüència de l'elevada manipulació de productes minerals, arribant a una contribució de fins al 40 % per al cas de Barcelona i fins al 65 % a les Illes Canàries.

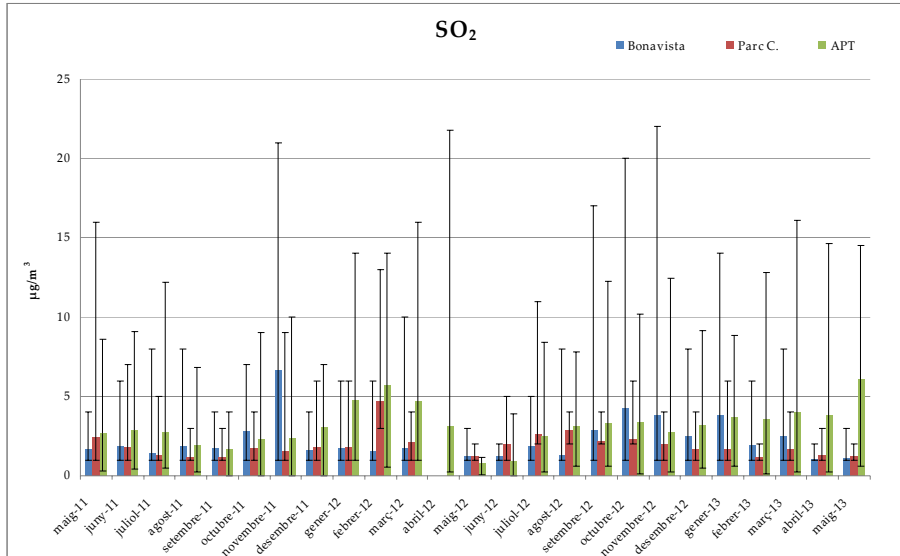
En relació amb els estudis presentats per Moreno et al. [21] i Alastuey et al. [22] es va observar que un 62 % de la contribució del material particulat  $PM_{10}$  es trobava en fonts de caràcter antropogènic, relacionades amb la manipulació de materials sòlids a gran escala i que un 32 % corresponia amb les emissions procedents del trànsit, fet que manifesta la importància de controlar les emissions que es produeixen com a conseqüència de les activitats diàries desenvolupades al Port de Tarragona.

A continuació, es presenten dos gràfics comparatius, un del  $SO_2$  (figura 14) i l'altre respecte el  $NO_2$  (figura 15) corresponents a la mitjana mensual obtinguda en tres estacions atmosfèriques (al Port de Tarragona, Bonavista i el Parc de la Ciutat) durant els anys 2011, 2012 i 2013.

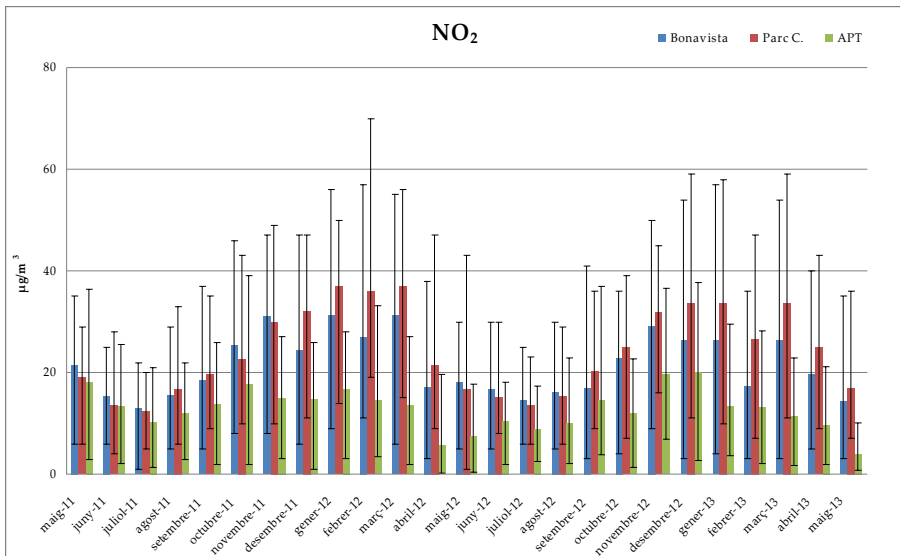
Pel que fa al  $SO_2$ , es pot observar que els valors obtinguts al Port de Tarragona han estat lleugerament superiors que els obtinguts a les altres zones d'estudi, però sense arribar a superar en cap cas el valor màxim establert per la Legislació Europea ( $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 24h) [4]. Cal destacar que l'estació atmosfèrica de Bonavista es troba situada al costat d'una zona industrial, però influenciada per la vegetació que es troba al costat d'aquesta, fet que pot alterar els resultats obtinguts en aquesta zona (veure figura 2).

Per al cas del  $NO_2$ , s'han tractat les dades seguint el mateix model que per al cas del  $SO_2$ , emprant les mitjanes mensuals des de maig de 2011 fins al maig de 2013, per tal de dur a terme un estudi comparatiu entre la zona del Port de Tarragona, Bonavista i el Parc de la Ciutat (figura 15). Com es pot observar en el corresponent gràfic de  $NO_2$ , hi ha un augment significatiu de les concentracions

d'aquest a les tres estacions atmosfèriques durant els mesos de menors temperatures (hivern), com s'ha comentat anteriorment.



**Figura 14.** Mitjanes mensuals per al SO<sub>2</sub> des de maig de 2011 fins a maig de 2013 procedents del Port de Tarragona, Bonavista i el Parc de la Ciutat.



**Figura 15.** Mitjanes mensuals per al NO<sub>2</sub> procedents del Port de Tarragona, Bonavista i el Parc de la Ciutat.

Per altra banda, es pot observar que les concentracions de les mitjanes mensuals obtingudes del Parc de la Ciutat arriben a ser en alguns mesos, dues vegades superiors a les obtingudes al Port de Tarragona. En aquest cas, cal tenir present els vents predominants de la zona en qüestió, ja que per al cas del Port de Tarragona les concentracions de diversos contaminants atmosfèrics, com és el cas del NO<sub>2</sub>, es veuen influenciades pels vents de marinada i com a conseqüència una possible moderació en els nivells de concentració obtinguts.

Fet contrari es dona a la zona del Parc de la Ciutat, ja que tot i que no és una zona de característiques industrials, es troba envoltada de carrers i carreteres de trànsit intens i sense influència de vents procedents del mar que puguin alleugerar els nivells de concentració de diversos contaminants atmosfèrics.

A partir dels resultats procedents del Port de Tarragona i l'estudi comparatiu que es va realitzar amb altres zones de la ciutat, es pot destacar que els nivells de CO (dades no presentades) acostumen a ser superiors que als obtinguts a partir de la cabina atmosfèrica situada al Parc de la Ciutat. Aquesta diferència en les dades obtingudes pot estar determinada per la seva localització i per tant, amb la presència del trànsit rodat que es dona en les seves proximitats. Pel que fa a la cabina atmosfèrica situada al Port de Tarragona, aquesta es troba en un punt de gran influència de trànsit rodat, fet que podria explicar la diversitat en les dades obtingudes en l'estudi comparatiu (dades no presentades). Com ja s'ha comentat anteriorment, pel que fa a la resta dels contaminants majoritaris no difereixen molt amb la resta de punts de mostreig i tampoc hi destaquen superacions dels valors legisllats segons el Reial Decret 102/2011.

## Bibliografia

- [1] M.C. Minguillón, X. Querol, A. Alastuey, E. Monfort, E. Mantilla, M.J. Sanz, F. Sanz, A. Roig, A. Renau, C. Felis, J.V. Miró, B. Artíñano, *Sci. Total Environ.* 372 (2007) 382.
- [2] M.C. Minguillón, A. Schembari, M. Triguero-Mas, A. de Nazelle, P. Dadvand, F. Figueras, J.A. Salvado, J.O. Grimalt, M. Nieuwenhuijsen, X. Querol, *Atmos. Environ.* 59 (2012) 426.
- [3] WHO, *Health Aspects of Air Pollution, Europe, 2004*, [http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0003/74730/E83080.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0003/74730/E83080.pdf), (consultat a Juliol de 2013).

- [4] European Parliament and Council Directive 2008/50/EC, Off. J. Eur. Commun. L152 (2008) 1.
- [5] Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, 2011.
- [6] C. Borrego, A.I. Miranda, M. Coutinho, J. Ferreira, A.C. Carvalho, Environ. Pollut. 120 (2002) 115.
- [7] M. Pandolfi, Y. González-Castanedo, A. Alastuey, J.D. de la Rosa, E. Mantilla, A.S. de la Campa, X. Querol, J. Pey, F. Amato, T. Moreno, Environ. Sci. Pollut. Res. 18 (2011) 260.
- [8] K. Zhang, S. Batterman, Sci. Total Environ. 450–451 (2013) 307.
- [9] G. Sarwar, K. Fahey, R. Kwok, R.C. Gilliam, S.J. Roselle, R. Mathur, J. Xue, J. Yu, W.P.L. Carter, Atmos. Environ. 68 (2013) 186.
- [10] N. Künzli, R. Kaiser, S. Medina, M. Studnicka, O. Chanel, P. Filliger, M. Herry, F. Horak Jr, V. Puybonnieux-Textier, P. Quénel, J. Schneider, R. Seethaler, J.C. Vergnaud, H. Sommer, Lancet 356 (2000) 795.
- [11] A. Melkonyan, P. Wagner, Atmos. Environ. 67 (2013) 287.
- [12] EEA. Air Quality in Europe, Europe, 2012,  
<http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2012>,  
(consultat a Juliol de 2013).
- [13] L. Schrooten, I. De Vlieger, L.I. Panis, C. Chiffi, E. Pastori, Sci. Total Environ. 408 (2009) 318.
- [14] WHO, Air Quality and Health.  
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/> (consultat a Maig de 2013).
- [15] H. Takekawa, S. Chatani, A. Ito, Atmos. Environ. 68 (2013) 92.
- [16] A. Schembari, M. Triguero-Mas, A. de Nazelle, P. Dadvand, M. Vrijheid, M. Cirach, D. Martinez, F. Figueras, X. Querol, X. Basagaña, M. Eeftens, K. Meliefste, M.J. Nieuwenhuijsen, Atmos. Environ. 64 (2012) 287.
- [17] M. Estarlich, F. Ballester, I. Aguilera, A. Fernández-Somoano, A. Lertxundi, S. Llop, C. Freire, A. Tardón, M. Basterrechea, J. Sunyer, C. Iñiguez, Environ. Health Perspect. 119 (2011) 1333.
- [18] J. Zabalza, D. Ogulei, D. Elustondo, J.M. Santamaría, A. Alastuey, X. Querol, P.K. Hopke, Environ. Monit. Assess. 134 (2007) 137.
- [19] UNE-EN 12341. Calidad del aire. Determinación de la fracción PM<sub>10</sub> de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia, 1999.
- [20] X. Querol, A. Alastuey, S. Rodríguez, M.M. Viana, B. Artíñano, P. Salvador, E. Mantilla, S.G.a. do Santos, R.F. Patier, J. de La Rosa, A.S. de la Campa, M. Menéndez, J.J. Gil, Sci. Total Environ. 334–335 (2004) 359.

- [21] N. Moreno, A. Alastuey, X. Querol, B. Artiñano, A. Guerra, J.A. Luaces, A. Lorente, J. Basora, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 6331.
- [22] A. Alastuey, N. Moreno, X. Querol, M. Viana, B. Artiñano, J.A. Luaces, J. Basora, A. Guerra, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 6366.

### **3.2. Determinació de compostos orgànics volàtils**



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

### 3.2.1. Introducció

Els compostos orgànics volàtils, com ja s'ha comentat, es caracteritzen per ser un dels grups de compostos atmosfèrics més estudiats, ja que la seva presència comporta greus problemes mediambientals i de salut [1,2]. És important destacar que aquests contaminants atmosfèrics poden trobar-se en diversos ambients, ja siguin espais tancats, zones urbanes, industrials, entre d'altres i poden ser els causants de diversos problemes d'irritació ocular, respiratoris, etc [3-5]. Per una banda, alguns d'aquests compostos es troben inclosos a la llista de principals contaminants atmosfèrics perillosos per part de la USEPA (*Hazardous Air Pollutants*) [6] i d'altres com l'acrilonitril i l'estirè es troben classificats com a compostos orgànics perillosos (*Hazardous Organic Pollutants*) per l'OMS (WHO, *Air Quality Guidelines*) [7]. Per altra banda, alguns dels VOCs es caracteritzen per ser precursors d'ozó i per tant, considerats compostos dels quals en cal regular i controlar la freqüència i concentració, com és el cas del benzè, el toluè, el n-hexà, entre d'altres. Tot i que cal destacar que d'acord amb el Reial Decret 102/2011 [8] que aplica la Directiva Europa 2008/50/EC [9], el benzè és l'únic VOC per al qual s'estableix un valor màxim de concentració a l'aire de 5 ng/m<sup>3</sup>, en 1 any civil.

Degut a les característiques fisicoquímiques que presenten aquests contaminants atmosfèrics i els nivells en els quals acostumen a trobar-se al medi atmosfèric (entre els µg/m<sup>3</sup> i els ng/m<sup>3</sup>), cal emprar mètodes de mostreig i tècniques instrumentals d'elevada sensibilitat per tal de poder determinar-los. El mostreig es realitza per mitjà d'uns tubs amb adsorbent sòlid que es connecten a una bomba d'aire amb la qual, regulant el flux d'aire (mL/min) i el temps de mostreig, es recull un volum final de mostra d'aire. Les tècniques més emprades per a determinar VOCs en mostres d'aire són la desorció tèrmica (TD) i la desorció líquida (LD) i la posterior determinació d'aquests per cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS). Tot i que d'acord amb el que es demostra en diversos estudis [10,11], per una banda la TD ha esdevingut una tècnica que proporciona l'obtenció de menors límits de detecció ja que permet dur a terme l'anàlisi i l'enriquiment dels anàlits en un primer pas i per altra banda, l'extracció i la determinació dels anàlits en un darrer pas, evitant l'ús de dissolvents orgànics i també els problemes de contaminació de la mostra.

El mètode emprat va ser seleccionat després de dur a terme un estudi comparatiu entre la desorció tèrmica (TD) i la desorció líquida (C<sub>2</sub>S). Així doncs, en aquest estudi es va observar que la tècnica de la desorció tèrmica presentava menors problemes de contaminació, s'obtenien menors límits de detecció (LODs) i també es minimitzaven els problemes de contaminació de la mostra [11].

Tenint en compte les diverses fonts d'emissió d'aquests compostos, els efectes nocius que poden provocar a la salut i al medi atmosfèric, s'ha dut a terme un estudi per tal d'avaluar-ne la presència a la zona del Port de Tarragona. La importància de l'estudi d'aquests contaminants atmosfèrics se centra en l'avaluació de la qualitat de l'aire del Port de Tarragona, ja que aquesta es caracteritza per ser una zona amb una elevada activitat industrial i de trànsit rodat propera a la ciutat. Així doncs, a partir d'aquest estudi es podrà conèixer per primera vegada l'exposició a la qual s'està sotmès donada la presència d'aquests compostos a la zona portuària i també, comparar els resultats obtinguts amb altres zones de la mateixa ciutat o bé d'altres ambients que hagin estat avaluats prèviament.

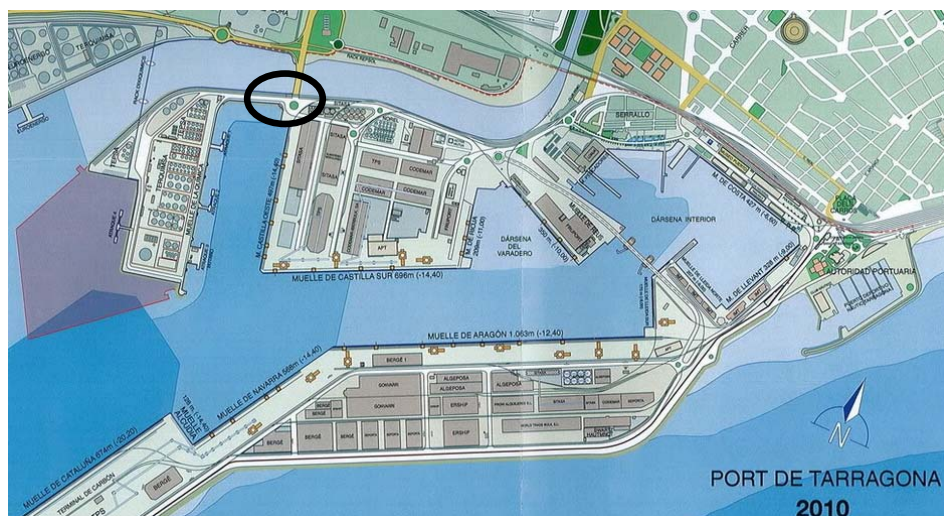
Així doncs, en aquest estudi, s'ha determinat la presència dels 85 VOCs estudiats prèviament per Ras et al. [12] i Ramírez et al. [13]. Entre aquests compostos orgànics es troben 65 VOCs precursors d'ozó, entre els quals es troben també el benzè, toluè, etilbenzè i xilè, també coneguts amb el nom de BTEX, procedents de les emissions del trànsit i d'altres que es troben classificats com a principals contaminants orgànics i que també comporten efectes nocius a la salut [6].

### **3.2.2. Part experimental**

Degut a les diverses fonts d'emissió d'aquests contaminants atmosfèrics (trànsit rodat, activitats industrials, ús de dissolvents, entre d'altres), cal avaluar la presència d'aquests en diverses zones que poden estar influenciades per activitats capaces d'emetre VOCs. Per tant, la zona de mostreig per aquest grup de compostos al Port de Tarragona ha estat escollida al voltant de determinades indústries d'intensa activitat. Inicialment es va realitzar un estudi comparatiu entre diversos punts de mostreig situats dins les instal·lacions del Port de Tarragona. Es van avaluar la zona del Parc de Bombers, situada en una via de

trànsit i a la frontera de les activitats pròpies del port i també, la zona més pròxima a la Depuradora d'Aigües Residuals. Finalment, els resultats van concloure, com es podia esperar, que en les proximitats a la zona industrial la presència d'aquests compostos era més freqüent i lleugerament superior. A la figura 1 es pot observar el punt de mostreig de VOCs seleccionat al Port de Tarragona. Les mostres d'aire han estat recollides emprant un mostrejador seqüencial (MTS-32)(veure figura 11 de la introducció), en el qual s'han col·locat 12 tubs amb adsorbent sòlid (Tenax TA/Carbograph 1TD) prèviament condicionats a 335 °C i amb un corrent de nitrogen ( $N_2$ ) de 100 ml/min. Així doncs, s'ha fixat un temps de mostreig de 2 hores per cada tub a un flux d'aire de 0,22 mL/min, recollint una fracció d'aire total per tub de 2,64 L [11]. El volum d'aire que ha estat mostrejat es correspon amb el que es va optimitzar prèviament a l'estudi dut a terme per Ramírez et al. [11]. El volum d'aire òptim va ser seleccionat d'acord amb el que recomana la USEPA per a dur a terme un mostreig d'aire adequat (pèrdues inferiors al 5% en el primer tub) [14].

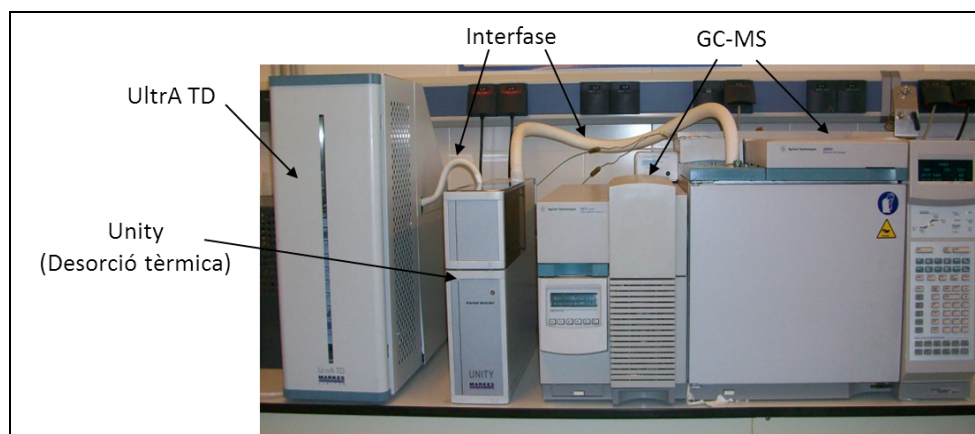
Així doncs, s'han recollit mostres d'aire del Port de Tarragona amb una freqüència de dos cops a la setmana durant els mesos de juny, juliol i setembre dels anys 2011 i 2012.



**Figura 1.** Localització del mostreig de VOCs al Port de Tarragona

Per tal de dur a terme la determinació d'aquests compostos orgànics procedents de la fracció gasosa de l'aire, s'ha realitzat una desorció tèrmica dels

tubs en els quals hi havia els compostos adsorbits seguida d'una anàlisi per cromatografia de gasos-espectrometria de masses (TD-GC-MS). D'aquesta manera, seguint el mètode analític ja establert [13], i emprant l'equip instrumental que es mostra a la figura 2, es determinen els diversos VOCs de la fracció gasosa de l'aire. En primer lloc, es realitza una desorció tèrmica dels anàlits presents al tub amb adsorbent, aplicant una temperatura de 325 °C i sense divisió del flux. Els anàlits, un cop desorbts del tub arriben a la trampa criogènica, la qual es troba a -10 °C. En aquest moment, es realitza una segona desorció en la qual els VOCs passen de la trampa (aplicant una temperatura de 300 °C i amb divisió del flux de 5 ml/min) cap a la columna cromatogràfica on són separats i detectats a l'espectròmetre de masses. La separació cromatogràfica té lloc aplicant un gradient de temperatura que s'inicia a 40 °C (durant 8 minuts). A continuació, amb un increment de 6 °C/min s'augmenta la temperatura fins als 140 °C. Finalment, amb un increment de 15 °C/min, s'escalfa el forn fins a 220 °C i es manté en aquesta temperatura durant 3 minuts aplicant un flux d'heli d'1,2 mL/min. De manera que l'extracció, l'anàlisi cromatogràfica i la determinació dels VOCs es realitza en 45 minuts. Les condicions de l'espectròmetre de masses es poden observar a l'anterior estudi realitzat per Ramírez et al. [13].



**Figura 2.** Esquema de l'equip de mostreig de VOCs (TD-GC-MS).

En la validació del mètode, els límits de detecció (LDs) per aquells compostos que no presenten senyal als tubs amb adsorbent (blancs), han estat calculats com tres vegades la relació senyal/soroll de l'ió quantificador de cada compost. En

canvi, per aquells que han presentat senyal als tubs amb adsorbent (blancs), han estat determinats com la suma de les concentracions mitjanes de la senyal del blanc més tres vegades la desviació estàndard del senyal.

Els límits de quantificació (LQs) han estat determinats com al nivell més baix de la recta de calibratge. En tots dos casos, per a calcular els límits de detecció i quantificació del mètode (LDMs i LQMs), s'ha tingut en compte el volum d'aire mostrejat (2,64 L). Els nivells dels límits de detecció han estat compresos entre 0,002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (estirè) i 0,379  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (1,1-dicloroetà). En canvi, els límits de quantificació han estat compresos entre 0,379  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (1,1-dicloroetà) i 0,758  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (1,1-dicloroetà). La repetibilitat del mètode (expressades com a % RSD,  $n=5$ ) va ser inferior al 7 % per a tots els VOCs estudiats.

### 3.2.3. Resultats i discussió

A la taula 1 es mostra a mode d'exemple, les concentracions per a cadascun dels VOCs estudiats en un mostreig que es va dur a terme al juliol de 2012, la concentració mitjana obtinguda per cada 2 hores de mostreig i s'inclouen aquells compostos que no han estat determinats (n.d) i aquells per als quals el valor de concentració obtingut ha estat inferior al límit de quantificació ( $< \text{LQM}$ ) per tal de mostrar el llistat complet dels VOCs que s'han estudiat. A partir de la taula presentada es pot observar que els compostos que han estat determinats amb major freqüència han estat l'i-pentà, l'1-pentè, l'1-hexè, el metil-terbutilèter, l'1,1-dicloroetà, el 2,2-dicloropropà, l'1-clorbutà, el benzè, el 2-nitropropà, el toluè, l'isopropilbenzè, el bromobenzè, el 2-etiltoluè, l'1,2,4-trimetilbenzè, l'1,2,3-trimetilbenzè, el m,p-xilè, entre d'altres. A la figura 3 es pot observar un cromatograma d'una mostra del Port de Tarragona on apareixen indicats els VOCs majoritaris.

Així doncs, els resultats mostren que els VOCs que han estat determinats a majors nivells de concentració han estat l'i-pentà, l'hexè, el 2,2-dicloropropà el i el benzè, essent la concentració d'aquest últim inferior al màxim anual establert per la Legislació Europea [9].









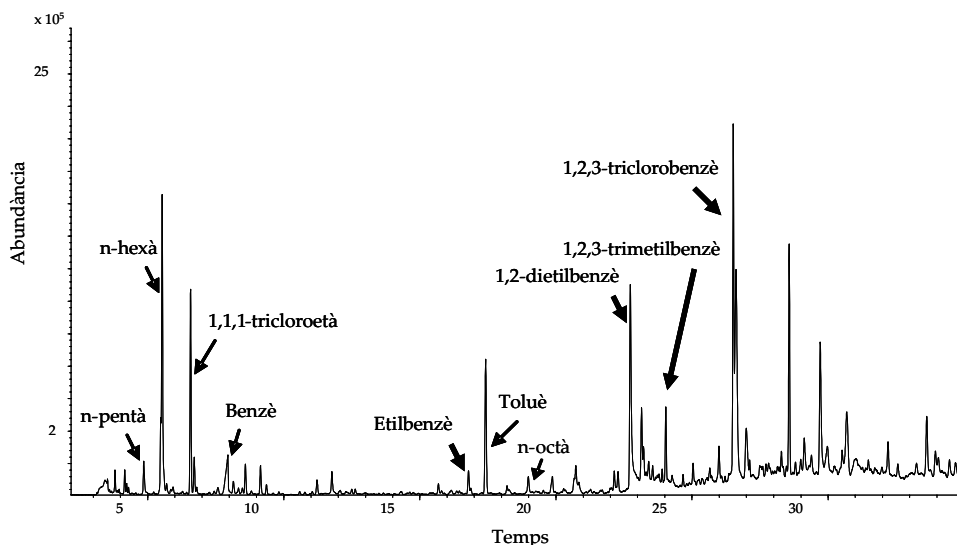
Taula 1 cont. Concentració de VOCs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Nº Compost	11:00*	13:00*	15:00*	17:00*	19:00*	21:00*	23:00*	01:00*	03:00*	05:00*	07:00*	09:00*	Mitjana
70 1,4-diclorobenzè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
71 p-Isopropiltoluenè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
72 1,2,3-Trimetilbenzè**	0,07	0,18	0,07	0,12	0,22	0,07	0,05	0,05	0,05	0,10	0,05	0,04	0,09
73 1,2-Diclorobenzè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
74 1,3-Dietilbenzè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
75 1,4-Dietilbenzè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
76 n-Butilbenzè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
77 1,2-Dietilbenzè	<LQM	<LQM	0,10	0,00	0,79	0,39	0,09	0,78	0,37	1,22	0,42	0,98	0,43
78 Hexacloroetà	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
79 1,2-Dibromo-3-cloro-propà	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
80 1,2,4-Triclorobenzè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
81 Naftalè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
82 1,1,2,3,4,4-Hexacloro-1,3-butadiè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
83 1,2,3-Triclorobenzè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
84 2-Metinaftalè	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
85 1-Metinaftalè	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

\* Hora d'inici del mostreig (durada 2 hores).

\*\* Precursors d'ozó.

Pel que fa als resultats presentats, es pot observar que en el cas del benzè, només s'han superat els  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en algun moment puntual, possiblement influenciat per l'activitat que ha tingut lloc durant el dia del mostreig, ja que aquests valors de concentració es corresponen a determinades hores del dia. Tot i que un gran nombre de VOCs estan associats amb les emissions procedents del trànsit rodat i relacionades amb els processos de combustió, en alguns mostresos s'han trobat alguns VOCs característics de processos industrials, com ara l'i-pentà, el tetrahidrofurà, el clorobutà i el dibromoclorobutà. Estudis anteriors mostren que l'i-pentà és un dels compostos trobats a majors concentracions quan es realitzen mostresos al voltant de zones industrials, com podria ser el cas del present estudi al Port de Tarragona [11,15].



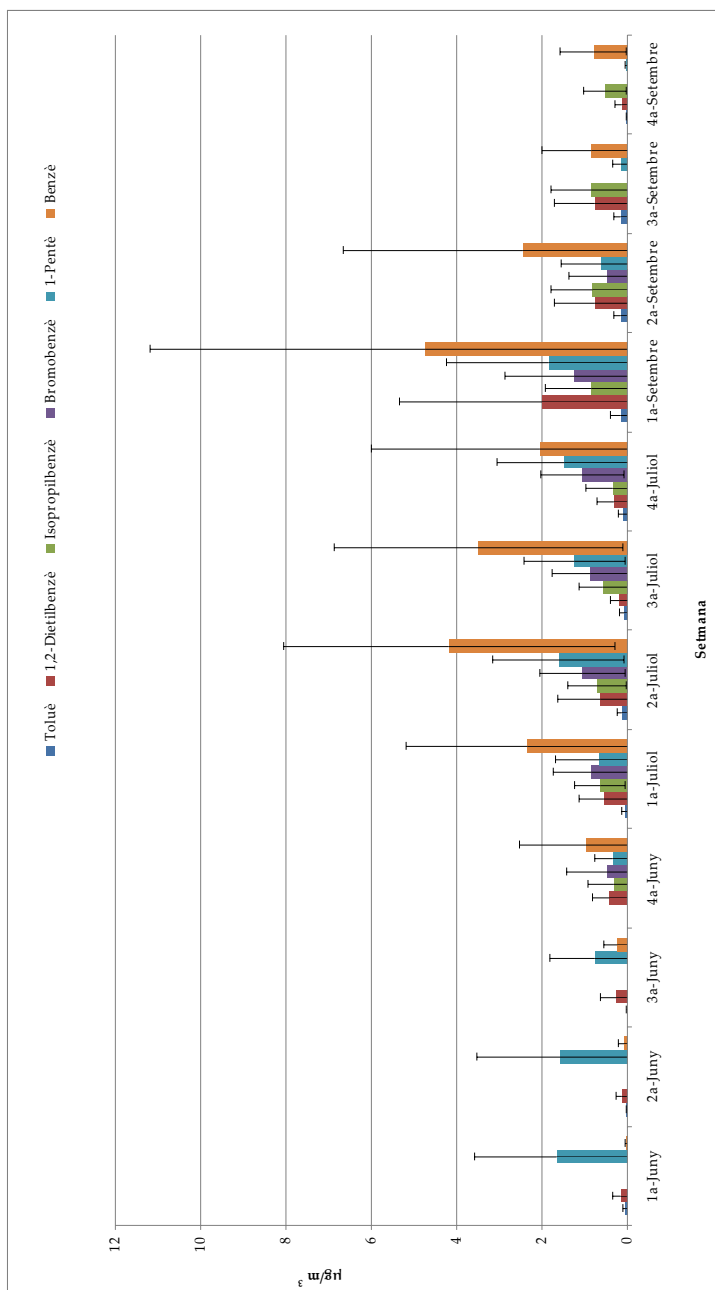
**Figura 3.** Cromatograma d'una mostra de VOCs del Port de Tarragona.

Tot i que els resultats obtinguts no són comparables amb els que van obtenir Ramírez et al. [13] procedents de les emissions de la planta d'aigües residuals de la ciutat de Tarragona, es confirma que aquells compostos que acostumen a trobar-se amb major freqüència són el l'i-pentà, l'etilbenzè, el benzè, el toluè i el m,p-xilè, tot i que els valors de concentració de VOCs al Port de Tarragona han estat fins a quatre vegades inferior que en el cas dels que van estar determinats a la planta d'aigües residuals de l'estudi esmenat. No obstant, cal destacar que la depuradora d'aigües residuals representa un exemple de font d'emissió de VOCs,

ja que es troba situada propera a la zona del Port de Tarragona. Recentment, Seco et al. [16] van avaluar la presència de VOCs a la zona rural i urbana de diversos indrets de Catalunya, en concret al centre de la ciutat de Barcelona (zona urbana) i a la zona del Montseny (zona rural), caracteritzada per ser un parc natural amb una gran densitat de vegetació. Es va avaluar i comparar la presència d'aquests contaminants orgànics en dues èpoques de l'any (estiu i hivern). Així doncs, per una banda la presència dels VOCs aromàtics a Barcelona va demostrar la influència del trànsit rodat de la zona, d'acord amb el que s'ha observat al present estudi, tot i que cal destacar que els vents predominants (de marinada) van influir també en els resultats obtinguts. Per altra banda, es van detectar uns màxims de concentració diürns i nocturns que no mostraven tenir la seva procedència en el trànsit rodat, sinó com a conseqüència de les emissions de la vegetació de les proximitats [17].

A la figura 4 es pot observar un gràfic en el qual es mostren els principals VOCs determinats en el present estudi dut a terme en els períodes compresos entre juliol-setembre de 2012. Les dades presentades al gràfic es troben distribuïdes per setmanes, indicant la mitjana dels VOCs determinats dels dos mostrejos duts a terme per cada setmana del mes. Al gràfic es mostren per mitjà de barres d'error, els valors màxims i mínims de les concentracions obtingudes per a cada VOC representat en el període de 2 hores de mostreig. Com es pot observar, el benzè ha estat el VOC que ha presentat valors més alts de concentració, essent el valor màxim durant unes setmanes consecutives, superior al valor anual que estableix la Legislació Europea [9]. Aquests màxims possiblement han estat influenciats per les activitats de la zona del port i el trànsit rodat de gran influència en moment determinats. De manera que tot i que no en tots els mostrejos els resultats pel que fa al benzè superaven els  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , cal controlar aquest compost i els nivells en els quals es troba a la zona portuària de Tarragona.

D'acord amb l'estudi dut a terme per Gallego et al. [18] respecte la relació entre la presència de determinats VOCs i la seva procedència, aquesta podria estar relacionada amb algunes de les activitats que s'hi desenvolupen al Port de Tarragona, ja que per exemple l'etilbenzè, el m-xilè, entre d'altres que han estat determinats al present estudi, estan relacionats amb l'ús de productes químics industrials que podrien demostrar en determinats moments l'ús d'aquests en algunes indústries de la zona portuària.



**Figura 4.** Concentració mitjana de VOCs majoritaris de l'any 2012 distribuïda per setmanes.

Cal destacar que el grup dels BTEX es caracteritza per ser el grup de VOCs més àmpliament estudiats, deguts els efectes cancerígens que comporten. Per una banda, Esplugues et al. [19] van determinar la presència d'aquest grup de compostos en mostres d'aire exterior i interior per tal d'avaluar l'exposició a la qual estava sotmesa un conjunt de nens d'1 any de València. Es va observar que les concentracions obtingudes dels BTEX dins de les cases arribaven a ser 2,5 vegades superiors que fora d'elles, tot i que la dependència de les concentracions d'aquests compostos dins de les cases presentaven fins a un 65% de les concentracions de l'exterior. Aquest fet posa de manifest la importància en el control de les immissions que es donen en diversos indrets, degut a l'afectació que arriben a tenir. Per altra banda, Gallego et al. [5] també van estudiar la presència dels BTX a l'aire interior i exterior de la ciutat de Barcelona i d'altres zones rurals de Catalunya. Les mostres d'aire van estar recollides en diversos períodes de l'any (primavera-estiu i hivern). En aquest estudi es va observar que les concentracions dels BTX procedents de l'aire d'ambients interiors (cases) de la zona de Barcelona es veien influenciades per la presència dels garatges i pel fum del tabac. Els resultats obtinguts en aquest estudi van mostrar que les concentracions de BTX en zones urbanes (exteriors) van arribar a ser fins a 3,7 vegades superiors que en zones rurals, degut al trànsit rodat. Tot i que cal destacar que les concentracions obtingudes durant la primavera-estiu van ser inferiors que a l'hivern, possiblement influenciades pels processos de degradació fotoquímica i l'absència de l'ús de les calefaccions domèstiques. Pel que fa als resultats obtinguts de les mostres d'ambients interiors van demostrar la influència del fum del tabac en les concentracions de benzè, destacant que la presència d'aquest pot comportar greus problemes per a la salut.

Com s'ha esmentat anteriorment, degut als efectes que els VOCs causen sobre la salut humana, es duen a terme estudis sobre els càlculs de risc als quals s'està exposat per la presència d'aquests compostos en llocs determinats del medi atmosfèric. Així doncs, Wu et al. [20], Ramírez et al. [21], entre d'altres, han avaluat i dut a terme estimacions sobre els factors de risc associats a la presència d'aquest contaminants atmosfèrics. El primer dels estudis esmentat [20], es va dur a terme als Estats Units (Seattle), i s'hi van seleccionar diversos contaminants prioritari, entre els quals es trobaven diversos VOCs. En aquest estudi es va observar que es trobaven diverses fonts que contribuïen a l'estimació dels càlculs

del risc associat a aquests compostos, destacant que les emissions del trànsit rodat (diesel) tenien una contribució a l'estimació del risc d'un 14% i que un 13% es corresponien als processos de combustió de la llenya. Per una banda, es trobava una contribució restant d'un 29 % associada a altres fonts de contribució. Per altra banda, es va destacar que aquells VOCs que presenten una major contribució al risc són el cloroform, el tetraclorur de carboni i el formaldehid, representant un 85% de la fracció total del risc, d'acord amb el que van observar Ramírez et al. [21] a l'estudi dut a terme a Tarragona. Així doncs, es va concloure que tot i que el risc a patir càncer de pulmó va ser inferior al valor establert per un anterior estudi de referència [22] ( $LCR < 10^{-4}$ , definit com a "risc possible"), per a realitzar aquestes estimacions i prevenir riscos a la salut també s'haurien de regular i tenir en compte altres VOCs que es troben amb freqüència al medi atmosfèric.

Cal destacar també que Jia et al. [23] van avaluar les concentracions de VOCs a les quals s'estava exposat als Estats Units (USA). En aquest estudi, diverses persones van dur un mostrejador passiu entre 48 i 72 hores a partir del qual es van prendre mostres d'aire per a determinar les concentracions dels VOCs. Així doncs, es van determinar diverses fonts d'emissió en que es troben exposades les persones directament. Es va observar que les emissions procedents dels vapors de la benzina i els seus additius, els productes de desinfecció i els productes de neteja representaven les fonts principals. Els resultats van mostrar una força variabilitat entre les concentracions obtingudes, ja que els valors oscil·laven entre els límits de detecció del mètode (LDM) fins als  $6280 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per als compostos individuals, essent el benzè, el toluè, l'etilbenzè, els xilens i el cloroform, aquells que van presentar una major correlació i distribució d'acord amb les fonts d'emissió esmentades, representant aquests fets d'acord amb el que recomana la USEPA [24] un dels principals problemes per a la salut.

## Bibliografia

- [1] USEPA, Compendium of methods for the determination of toxic compounds in ambient air, 2nd ed., Cincinnati, OH, 1999.
- [2] E. Durmusoglu, F. Taspinar, A. Karademir, J. Hazard. Mater. 176 (2010) 870.
- [3] E. von Schneidmesser, P.S. Monks, C. Plass-Duelmer, Atmos. Environ. 44 (2010) 5053.
- [4] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Talanta 74 (2008) 562.

- [5] E. Gallego, F.X. Roca, X. Guardino, M.G. Rosell, J. Environ. Sci. 20 (2008) 1063.
- [6] USEPA, Clean Air Act-List of 189 Hazardous Air Pollutants, 1994.
- [7] WHO, Air Quality Guidelines for Europe, Regional Office for Europe, 2000.
- [8] Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, 2011.
- [9] European Parliament and Council Directive 2008/50/EC, Off. J. Eur. Commun. L152 (2008) 1.
- [10] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Trends Anal. Chem. 28 (2009) 347.
- [11] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, Talanta 82 (2010) 719.
- [12] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, Talanta 72 (2007) 941.
- [13] N. Ramírez, R.M. Marcé, F. Borrull, Int. J. Environ. Anal. Chem. 91 (2011) 911.
- [14] USEPA, Compendium Method TO-17, EPA/625/R-96/010b, 1999.
- [15] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, Environ. Monit. Assess. 161 (2010) 389.
- [16] R. Seco, J. Peñuelas, I. Filella, J. Llusia, S. Schallhart, A. Metzger, M. Müller, Atmos. Chem. Phys. 13 (2013) 4291.
- [17] R. Seco, J. Peñuelas, I. Filella, Atmos. Environ. 41 (2007) 2477.
- [18] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, G. Sánchez, P. Esplugas, Waste Manage. 32 (2012) 2469.
- [19] A. Esplugues, F. Ballester, M. Estarlich, S. Llop, V. Fuentes-Leonarte, E. Mantilla, C. Iñiguez, Sci. Total Environ. 409 (2010) 63.
- [20] C.-f. Wu, S.-y. Wu, Y.-H. Wu, A.C. Cullen, T.V. Larson, J. Williamson, L.J.S. Liu, Environ. Int. 35 (2009) 516.
- [21] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, Environ. Int. 39 (2012) 200.
- [22] K. Sexton, S.H. Linder, D. Marko, H. Bethel, P.J. Lupo, Environ. Health Perspect. 115 (2007) 1388.
- [23] C. Jia, J. D'Souza, S. Batterman, Environ. Int. 34 (2008) 922.
- [24] USEPA, Cancer Risk from outdoor exposure to air toxics, Office of Air Quality Planning and Standards, EPA-450/1-90-004a, 1990.



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

### **3.3. Determinació d'hidrocarburs aromàtics policíclics**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

En els darrers anys, l'interès pel coneixement de la presència dels hidrocarburs aromàtics policíclics ha augmentat de manera significativament i s'han publicat nombrosos estudis [1-3]. Com ja s'ha esmentat anteriorment, aquests contaminants atmosfèrics comporten diversos efectes nocius (mutagènics i/o cancerígens) per a la salut, fet que ha potenciat l'interès per estudiar-los en diverses matrius en les quals s'acostumen a trobar, ja sigui a la fracció particulada de l'aire, en sediments [4,5], en aigües [6], a la fracció gasosa de l'aire [7], als aliments [8], entre d'altres. D'acord amb els possibles efectes que poden causar sobre la salut, l'Organització Mundial de la Salut (OMS) va incloure aquests compostos orgànics dins la llista de principals contaminants atmosfèrics (Hazardous Air Pollutants, HAPs) [9].

D'acord amb el que estableix l'OMS per a la prevenció de la salut i el control per tant, dels nivells de concentració que es poden trobar al medi atmosfèric dels diversos contaminants orgànics, es realitzen uns càlculs del risc al qual s'està exposat, el qual depèn del medi en el qual es troben aquests contaminants orgànics, el temps d'exposició que presenta la persona front al contaminant i els diversos efectes que aquests poden comportar a la salut [10].

Recentment, Ramírez et al. [11,12] van dur a terme un estudi sobre el risc per a la salut com a conseqüència de l'exposició als PAHs al voltant de la ciutat de Tarragona, en concret a les zones pròximes al complex petroquímic. Així doncs, es va dur a terme una estimació pel que fa als factors de risc associats a cada PAH. Aquest estudi es va realitzar tenint en compte la fracció particulada de l'aire i també la fracció gasosa, ja que com s'ha comentat anteriorment, aquests compostos semivolàtils poden trobar-se en ambdues fraccions atmosfèriques. De manera que prenent de referència aquest anterior treball dut a terme al grup d'investigació, en aquest apartat de la present Tesi Doctoral, es presenta l'estudi desenvolupat sobre l'avaluació del risc associat a l'exposició dels PAHs presents a la zona del Port de Tarragona i com aquests nivells poden afectar a la població.

Com ja s'ha esmentat, el Port de Tarragona es caracteritza per ser una zona en la qual constantment es desenvolupen diverses activitats, com són el transport rodat de diferents tipus de mercaderies, les càrregues i descàrregues dels productes a través dels vaixells i fins i tot les activitats pròpies de la zona industrial que presenta dins de les mateixes instal·lacions. Així doncs, atès que aquesta zona de caràcter industrial és capaç d'emetre PAHs com a conseqüència

de les emissions de les diverses activitats i del trànsit rodat que hi té lloc, s'ha avaluat el risc al qual s'està exposat per la presència d'aquests contaminants orgànics. Així doncs, s'ha estudiat la presència d'aquests contaminants atmosfèrics en tres punts situats dins les instal·lacions del Port de Tarragona. Un dels punts de mostreig està caracteritzat per ser una zona amb força activitat de càrrega i descàrrega de mercaderies (Moll d'Aragó, Far Vell), l'altre punt de mostreig està caracteritzat per ser una zona en la qual es troba una gran influència del trànsit rodat (Moll de Reus/Rioja, Cabina HADA) i el darrer punt es troba situat a les proximitats del que limitaria la zona del Port de Tarragona amb la ciutat (Moll de Costa) i en la qual la densitat del trànsit rodat és menor en comparació amb els altres punts de mostreig.

Per tant, s'han recollit mostres des del juliol de 2010 fins al juliol de 2012, emprant un captador d'alt volum d'aire en el qual s'ha col·locat un filtre de fibra de quars (QFFs) durant 24h, amb un volum total d'aire d'uns 1000 m<sup>3</sup> aproximadament.

Per tal de dur a terme aquests càlculs de risc, s'empra el benzo[a]pirè (BaP), considerat un compost cancerigen per als humans (grup 1, IARC). Així doncs, es calculen els factor de toxicitat (TEFs) per a la resta dels PAHs prenent de referència el BaP, compost regulat a la fracció particulada de l'aire (PM<sub>10</sub>), segons la Directiva Europea 2008/50/CE [13]. A l'estudi que es presenta en aquest apartat es calculen aquests factors de risc per als 18 hidrocarburs aromàtics policíclics principals presents a les mostres d'aire del Port de Tarragona. Els resultats obtinguts es comparen amb els obtinguts a les mostres procedents d'altres zones de la ciutat de Tarragona, com ara el centre de la ciutat, Bonavista, Vila-seca, Constantí, Perafort i Puigdel·lí.

Aquestes zones es troben situades al costat de complexos industrials, fet que dóna importància a comparar els resultats obtinguts al Port de Tarragona amb aquestes zones industrials i suburbanes

Aquest estudi ha estat realitzat en col·laboració amb l'Observatori de Salut i Medi Ambient de Tarragona i l'article que s'adjunta serà enviat a la revista *Environment International* per a la seva publicació.

## Bibliografia

- [1] M.R. Ras, R.M. Marcé, A. Cuadras, M. Mari, M. Nadal, F. Borrull, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 89 (2009) 543.
- [2] A.P. Wickramasinghe, D.G.G.P. Karunaratne, R. Sivakanesan, *Chemosphere* 87 (2012) 1381.
- [3] W. Li, Y. Peng, J. Shi, W. Qiu, J. Wang, Z. Bai, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 7664.
- [4] P. López-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, M.P. López-Moure, M. Pineiro-Iglesias, D. Prada-Rodríguez, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 10 (2003) 98.
- [5] USEPA, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1995.
- [6] M.H. Hosseini, M. Rezaee, S. Akbarian, F. Mizani, M.R. Pourjavid, M. Arabieh, *Anal. Chim. Acta* 762 (2013) 54.
- [7] M. Kishida, K. Imamura, N. Takenaka, Y. Maeda, P. Viet, H. Bandow, B. *Environ. Contam. Tox.* 81 (2008) 174.
- [8] I. Yebra-Pimentel, E. Martínez-Carballo, J. Regueiro, J. Simal-Gándara, *Food Chem.* 139 (2013) 1036.
- [9] ATSDR, CERCLA Priority List of Hazardous Substances. <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html> (consultat a Juliol de 2013).
- [10] WHO, Air Quality Guidelines, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Europe, 2000, [http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0015/123063/AQG2ndEd\\_5\\_9PAH.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0015/123063/AQG2ndEd_5_9PAH.pdf) (consultat a Juliol de 2013).
- [11] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, R.M. Marcé, F. Borrull, *Environ. Health Perspect.* 119 (2011) 1110.
- [12] N. Ramírez, R.M. Marcé, F. Borrull, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 91 (2011) 911.
- [13] European Parliament and Council Directive 2008/50/EC, *Off. J. Eur. Commun.* L152 (2008) 1.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

### ***3.3.1 Polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter. Characterization and risk assessment in harbour area***



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

## POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PARTICULATE MATTER. CHARACTERIZATION AND RISK ASSESSMENT IN HARBOUR AREA

Mireia Aragón<sup>1</sup>, Anna Cuadras<sup>2</sup>, Enric Rovira<sup>2</sup>, Rosa Maria Marcé<sup>1</sup>, Francesc Borrull<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n, Sescelades Campus, Tarragona 43007, Spain

<sup>2</sup> Observatory of Health and Environment of Tarragona Agència de Protecció de la Salut Departament de Salut. Generalitat de Catalunya, Tarragona, Spain

---

### Abstract

This study is focused on the evaluation of the inhalation risk exposure to 18 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for their presence and their facility to be attached on air particulate matter in the harbour of Tarragona. To develop that, 277 samples of particulate matter were taken in three different locations of the harbour area between June 2010 and July 2012. Moreover, we monitored PAHs from Tarragona industrial area and city centre in order to compare the results obtained. This group of compounds has been classified by the US.EPA as carcinogenic and mutagenic compounds because of their effects on human health. The lifetime cancer risk (LCR) of PAHs was assessed using toxic equivalent factors to calculate benzo(a)pyrene equivalents for each individual PAHs and the World Health Organisation unit risk for BaP was applied. The results showed clearly LCR higher in cold period than in warm period. The inside harbour locations showed an average LCR between  $1.2 \times 10^{-5}$  and  $4.7 \times 10^{-5}$ , similar to one in industrial areas. Outside harbour location showed a LCR from  $4.9 \times 10^{-6}$  to  $1.9 \times 10^{-5}$ , similar to those in urban area. Five ring PAHs would be the group with major contribution to the risk (> 80%) and motor vehicles emissions and crude oil combustion would be the majority pollution sources.

**Keywords:** *Polycyclic aromatic hydrocarbons, risk assessment, harbour samples, air particulate matter.*

---

## 1. Introduction

In recent years, air quality has become an important public concern because of the impact that has on human and animal health. The widespread distribution of some pollutants in the atmosphere and the potentially effect that they can cause in the air quality has stimulated the study of different group of compounds that they can find in the atmosphere (in gas phase or particulate matter) coming from different locations such as chemical and petrochemical industries, transports, harbour activities, among others. Nowadays, harbours have become a highly urbanised and industrialised increased area with a large number of activities that they can affect the air quality (Gariazzo *et al.*).

Harbour of Tarragona (located in the south-east of Catalonia, Spain), is a potentially source of different kind of products being the most important solid and liquid cargos, energy, petrochemical, agricultural and food products. This organisation is continuously loading and unloading products by shipping processes which includes an important number of atmospheric pollutants into the environment. Moreover, a high density of trucks is being driven inside the harbour.

Some of the pollutants suspected to cause serious health environmental effects have been classified as

Hazardous Air Pollutants (HAPs) by the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA Cancer Risk from outdoor exposure to air toxics) which identified a total number of 188 air pollutants including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). This group of air pollutants is a complex class of organic compounds with high melting and boiling points, low vapour pressures and very low water solubility (Demircioglu *et al.*). They are classified by the USEPA as priority pollutants because of their mutagenic and/or carcinogenic effects (Dabestani and Ivanov).

Air quality evaluation 2008/50/CE regulates benzo[a]pyrene (BaP) from particulate matter and others six PAHs are recommended for its control. The most of the air quality legislations are based on BaP. However, Ravindra *et al.* (Ravindra *et al.*) in 2008 noticed the importance to include also others PAHs, in order to assess human health risks.

PAHs are formed from the incomplete combustion or pyrolysis of organic material such as petroleum gas, oil, coal and wood which are usually used in energy and industrial production processes and released into the environment through natural and anthropogenic sources. Nevertheless, natural processes such as forest fires and volcanic eruptions also emit PAHs. The major anthropogenic emission source of these compounds is

associated with the road-traffic being this kind of pollutants distributed between gas and particle phases. The majority of PAHs (70-90%) are adsorbed on suspended particles at ambient temperature. Due to their physicochemical properties, especially non polarity and hydrophobic character, they can persist in the environment (Ravindra *et al.*). It is known that PAHs can affect humans by different pathways such as ingestion, inhalation and skin contact. However, ingestion and inhalation are the major PAHs human exposure (Li *et al.*).

Because of PAHs may induce a number of adverse effects such as immunotoxicity, reproductive, genotoxicity, carcinogenicity and arteriosclerosis, the critical endpoint for health risk evaluation is the carcinogenicity (WHO).

The International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified some PAHs in different groups according to their effects in human health. BaP have been classified as carcinogenic to humans (group 1) and lung cancer have been related to its exposure. Others PAHs such as dibenzo[a,h]anthracene (DahA) have been classified in group 2A as a probably carcinogenic to humans, and chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[j]fluoranthene (BjF) and indeno[1,2,3-cd]pyrene (Ind) among

others, in group 2B, possible carcinogenic to humans. Moreover, the WHO established a unit risk of  $8.7 \times 10^{-5}$  for people exposed to a chronic inhalation of  $1 \text{ ng/m}^3$  of BaP. To calculate the risk assessment of PAHs (using BaP), each PAH is ranked according to their carcinogenic potency relative to BaP using Toxic Equivalence Factors (TEFs). According with this methodology recently studies (Ramírez *et al.* ; Wickramasinghe *et al.*) have assessed the risk of PAH exposure from urban and industrial areas have focused in harbour pollution ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PM}_{10}$  among others), nevertheless, no information concerning PAHs exposure from harbours, has been published.

The aim of this study is to evaluate the risk due to inhalation of PAHs concentrations in  $\text{PM}_{10}$  from the harbour of Tarragona comparing the distribution of some PAHs related with the season periods and their spatial variations. In addition, we compared the results with the risk from industrial an urban area of Tarragona.

## 2. Materials and methods

**Study area.** The harbour of Tarragona (situated in the south of Europe, near the Mediterranean Sea) is the fourth Spain traffic port. The total embarked and disembarked goods were 32 millions tones in 2012 (oil products and chemical products,

25 millions tones). Different kind of products are continuously loading and unloading and this fact makes it an important place to study. Tarragona is a medium size city (58

km<sup>2</sup>, 133,954 residents) and is situated close to the harbour. Moreover, an important chemical site is located in the surroundings of this city.



Figure 1. Map of the sampling sites..

Three different points were studied in the harbour of Tarragona (Site 1). The first one, point 1, was located inside the harbour, in a zone with a high traffic density. Point 2 is too located inside the harbour, in a zone with a daily activity of loading and unloading different kind of products and a high density of ship processes. Point 3 was located outside the harbour and near the city. To compare the contribution of harbour emissions to the exposure of polycyclic aromatic hydrocarbons, different places of Tarragona region (Catalonia, Spain)

have been studied. Site 3 includes Tarragona-Bonavista and Vila-seca and site 4 include Constantí and Perafort-Puigdelfí. Site 3 and site 4 are urban-suburban zones located 0.5-1 Km of industrial facilities and have a moderate traffic density. Site 2 is located in the city centre in a zone with a high density of traffic. In Tarragona region, the prevailing wind directions are north-northwesterly in cold seasons and south-southeasterly in warm seasons. Figure 1 shows the map of the study area.

**Sample collection.** The samples were collected using a high-volume air sampler (Tisch Environmental, Inc., Village of Cleves, OH, USA) for 24 h at a flow rate of ca.  $0.83 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  on  $\text{PM}_{10}$  Micro-fibre quartz filter (QFF, media  $8'' \times 10''$ ) by Munktell (Acefesa, S.A.U, Gavà, Spain) twice a week from each sampling site. After collecting samples each filter were wrapped in aluminium foil, protected with a sealable plastic bag and kept at  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  in the freezer until analysis. The sampling period of the  $\text{PM}_{10}$  filters was between June 2010 and July 2012. During this period a total of 277 air particulate matter samples ( $\text{PM}_{10}$ ) were taken including high and low temperature periods. We considered warm period (April-September) and cold period (January-March and October-December). Moreover, a total of 136 samples were collected in industrial area (81 samples in Site 3 and 58 samples in Site 4) over 2010, and we considered site 3 and site 4 together such as industrial areas. In order to compare to urban area, we considered 31 samples taken during 2009. In this case we could only get samples in warm period.

**Chemical standards and reagents.**

18 PAHs have been determined with and five internal standards (deuterated PAHs) used. Naphthalene (Nap), acenaphthylene (AcPy), acenaphthene (AcP),

fluorene (Flu), phenanthrene (PA), anthracene (Ant), fluoranthene (FluT), pyrene (Pyr), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP) and dibenzo[a,h]anthracene (DahA) were purchased by Sigma Aldrich (St.Louis, MO, USA). Benzo(j)fluoranthene (BjF), benzo[e]pyrene (BeP), indeno[1,2,3-c,d] pyrene (Ind), benzo[g,h,i] perylene (BghiP) and ds-naphthalene, d<sub>10</sub>-acenaphthene, d<sub>12</sub>-chrysene and d<sub>12</sub>-perylene were supplied by Supelco (Ballefonte, PA, USA) with a purity of all of the standards and deuterated PAHs >96%. Dimethylformamide (DMF) was provided by Merck (Darmstadt, Germany) and dichloromethane (DCM), used to extract analytes and to prepare standard solutions was purchased by Prolabo (VWR, Linars del Vallès, Spain) with >99% purity. Helium and nitrogen gas (Carburos Metláticos, Barcelona, Spain) were used for the chromatographic analysis and extraction procedure, respectively. Hyflo Super Cel diatomaceous earth (Sigma-Aldrich) was used to fill extraction cells of the extraction equipment.

**Sample extraction.** The samples were extracted using an ASE 200 (Accelerated Solvent Extraction system by Dionex, Sunnyvale, CA, USA) equipped with 11 mL stainless-steel extraction cells. QFFs

were cut into small pieces, mixed with diatomaceous earth and placed into 11 mL extraction cell. The extraction was performed using DCM as extraction solvent. The extraction began with a preheating step of 5 min and then, a static time of 5 min at 100 °C and 1,500 psi. Flush volume was at 50% and purge time was 120 s. After that, two cycles under the same conditions were applied to extract each sampler. PLE conditions of QFFs were optimised in a previous study (Ras *et al.*).

After extraction procedure, the extracts were of c.a. 60 mL and then, were placed in a 100-mL round-bottom flask and then, 400 µL of DMF were added to prevent the most volatile PAHs evaporation (Lintelmann *et al.*). The extracts were reduce using a rotary evaporator and then transferred into a 1 mL volumetric flask by adding DCM. Finally, 20 µL of 50 mg/L deuterated PAH solution was added into the volumetric flask filled to the mark with DCM. Recoveries of the extraction were >90% for all the compounds (Ramírez *et al.*).

**Gas chromatography-mass spectrometry.** The extracts were analysed using a gas chromatography-mass spectrometry system (GC-MS)-QP2010 Ultra High Performance Gas Chromatograph Mass Spectrometer with an EI detector and an automatic injector (Shimadzu

Corporation, Izasa S.A. Madrid, Spain), using Zebron ZB-5 (5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, 30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm) as a capillary column provided by Phenomenex (Le Pecq Cedex, France). Extracts of 1 µL were injected in gas GC-MS at 270 °C in splitless mode using helium as a carrier gas with a constant flow of 1mL/min. The oven temperature program started at 100 °C for 4 min and then it was increased to 290 °C at 6 °C/min. The GC-MS interface was set at 280 °C. The MS detection was in scan mode with an m/z from 35 to 280, operating at an electron impact energy of 70 eV. Qualitative identification of each target ion was done based on the retention time and the ratios of the quantifier and qualifiers ions.

To quantify each compound, an internal standard calibration method for GC-MS was applied. The standards were prepared in DCM, ranged between 0.01 and 50 mg/L adding and a constant concentration of 1 mg/L of internal standard. All the standards solutions were prepared freshly and kept in the refrigerator at 4 °C.

**Quality assurance.** To avoid contamination problems related with the presence of PAHs in the atmosphere, some cleaned steps should be considered. Thus, extraction cells and collecting vials were ultrasound-cleaned with

isopropanol followed by DCM and dried inside a fume cupboard. All glassware was raised three times with isopropanol and three times with DCM before use. According to section 14 of method TO-13, field blanks, process blanks and solvent blanks were also performed. All of these steps gave no blank signals for the target PAHs.

**Toxicity equivalent factors: BaP equivalentents (BaP-eq).** BaP toxicity equivalent factors (TEFs) are based on individual potencies relatives to BaP in order to obtain BaP equivalentents (BaP-eq). In this study we used the values of TEFs proposed by Larsen and Larsen (1998) with the exception of volatile PAHs such as Nap, AcPy and AcP which TEFs by Nisbet and LaGoy (1992) were used. To calculate BaP-eq, each individual PAH concentration was multiplied with its corresponding TEF. For the values <LOD and <LOQ, according to USEPA criteria, it has been substituted for half of the LOD and the LOQ, respectively. Toxic equivalent factor can be seen in previous studies (Larsen and Larsen; Ramírez *et al.*; Nisbet and LaGoy).

**Lifetime lung cancer risk of PAHs in the atmosphere defined by the WHO unit risk.** Based on WHO unit risk (UR) (WHO 2000), the estimated

lifetime lung cancer risk from PAHs is 8.7 cases per 100,000 people with chronic inhalational exposure to 1 ng/m<sup>3</sup> BaP (UR = 8.7 x 10<sup>-5</sup>) over a lifetime of 70 years. The risk of developing lung cancer was calculated with the following equation:

$$\text{LCR} = \text{BaP-eq (ng/m}^3\text{)} \times \text{UR}$$

### 3. Results and discussion

**Presence of PAHs in particulate matter (PM<sub>10</sub>).** PAHs can be suspected to find in gas and particle phase. Nevertheless, some studies have demonstrated that the major fraction of PAHs adsorbed in PM<sub>10</sub> corresponds with the compounds with lower volatility and higher molecular weight, as for example Chr, BbF, BjF, BghiP, and DahA among others (Hong *et al.*; Ramírez *et al.*).

In this study, mean annual PAHs concentration ranged from 0.9 to 5.9 ng/m<sup>3</sup> in the harbour area. According with PAH structures, four rings PAHs were the group with a major contribution to the average total PAHs concentration (32-39 % to the total PAHs). Five and two-three rings PAHs had a contribution between 25-30 % and 24-33 %, respectively. In contrast, six rings PAHs had de lowest contribution to the average total PAHs concentration (< 17 %).



BaP is often used like the PAHs indicator, however in this study only contributed 4-18% to the total PAH concentration.

The maximum concentration levels found in harbour area were for BghiP, Ind, BbF, BjF, PA, BaA, FluT and Pyr at 8.89 ng/m<sup>3</sup>, 7.37 ng/m<sup>3</sup>, 5.91 ng/m<sup>3</sup>, 5.89 ng/m<sup>3</sup>, 5.55 ng/m<sup>3</sup>, 5.54 ng/m<sup>3</sup>, 5.28 ng/m<sup>3</sup> and 5.27 ng/m<sup>3</sup>, respectively, all of them at point 2 excepting FluT at point 1.

In general, point 1 presented PAH concentrations smaller than point 2, being for FluT, Ant and Pyr the PAHs the maximum values (between 4.1 and 5.3 ng/m<sup>3</sup>). The lowest PAHs concentrations were found at point 3 ( $\leq 1$  ng/m<sup>3</sup>). PAHs composed of 4-7 aromatic rings are associated mainly with the vehicle exhaust emissions (Grimmer *et al.*). However, they have also been found in industrial areas (Rehwagen *et al.*). Molecular ratios are often used to discern potential pollution sources. In this study, the Ant/(PA+Ant) ratio was higher than 0.1 and the FluT/(FluT+Pyr) ratio was 0.36-0.48. In accordance with these results and the bibliography available (Callén *et al.*; Yunker *et al.*), motor vehicles emissions and crude oil combustion would be the majority pollution sources.

**Values of PAHs warm vs cold periods.** PAHs can be distributed between gas phase and particles, depending on the gas/particle

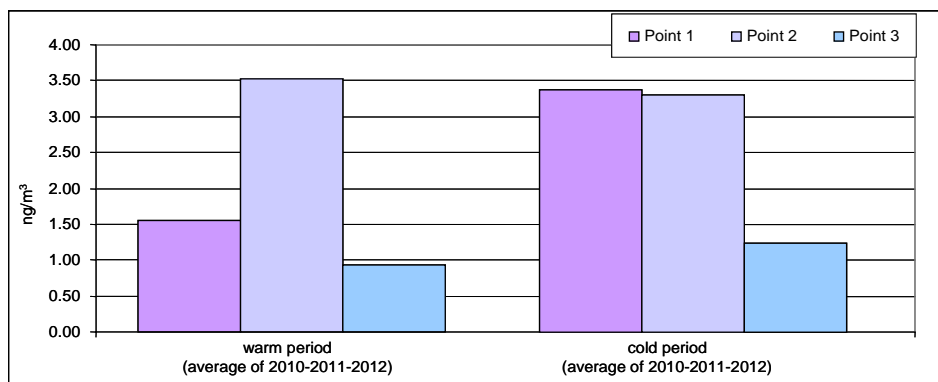
partitioning of PAHs and meteorological parameters. One of the most important parameter is the temperature effect. Some studies before this have shown that at low temperatures the condensation of volatile and semivolatile PAHs onto pre-existing particles is easier than at high temperatures and consequently, higher concentrations of some PAHs can be observed. Moreover, less intensive atmospheric reactions are produced at low temperature (Ramírez *et al.*; Ravindra *et al.*).

Figure 2 shows the average total PAHs concentrations for sampling periods and points. As we can see, the highest average concentration values were obtained during cold period, ranged between 2.2 ng/m<sup>3</sup> and 5.9 ng/m<sup>3</sup> (1.6-3.8 times higher than warm period). Similar values have been found in urban and industrial areas (Rehwagen *et al.*). Some differences for sampling period were found for different PAHs such as PA, FluT, Pyr, Chr, among others. For instance, at point 1, the average PA was 0.24 ng/m<sup>3</sup> (warm period) and 0.53 ng/m<sup>3</sup> (cold period), for FluT was 0.26-0.59 (warm-cold) and for Pyr ranged from 0.32 ng/m<sup>3</sup> to 0.77 ng/m<sup>3</sup> (warm-cold). Therefore, volatile and semivolatile PAHs would have increased its concentrations for cold periods.

BaP was two- three times higher for cold than warm periods at point 1

and point 3. However, at point 2, less difference between cold and warm periods were found for some PAHs such as Pyr (0.53-0.63 ng/m<sup>3</sup>, warm-cold), BghiP (0.61-0.58 ng/m<sup>3</sup>, warm-cold) or BaP (0.32-0.24 ng/m<sup>3</sup>, warm-cold). Probably, besides the

temperature, other factors such as some different emissions or wind directions could explain these differences between sampling points.



**Figure 2.** Values of PAHs warm period vs. cold period.

In general, the samples taken during the cold period showed higher concentration values than the samples taken during the warm period. In some cases, depending on the harbour (loading and unloading products) activities and the meteorology, there was a lack of seasonality.

Previous studies (Callén *et al.* ; Rimetz-Planchon *et al.*) haven presented for PM<sub>10</sub> a seasonal pattern similar that one was in this study. Figure 3 shows the variations of average PM<sub>10</sub> concentrations for sampling period at point 3. The results show a seasonal variation with  $30.8 \pm 11.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for cold

period and  $23.3 \pm 7.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for warm period, and no significant differences were found between the different years. In accordance with these results, PM<sub>10</sub> presented a slighty trend comparing with seasonal variations of total PAHs concentrations.

#### **BaP-eq of the different locations**

In this study, the average BaP-eq ranged between 0.06 - 0.54 ng/m<sup>3</sup>. Site 1 (point 2) showed the highest average BaP-eq, 0.54 ng/m<sup>3</sup> for the cold period and 0.41 ng/m<sup>3</sup> for the warm period. These BaP-eq values are comparables with the average BaP-eq found in the Site 3 & Site 4

(0.53 ng/m<sup>3</sup> and 0.27 ng/m<sup>3</sup> for cold and warm periods respectively).

2 and site 3 & site 4 for cold periods. However, in hot sampling periods the average BaP-eq of point 1

Site 1 (Point 1) showed an average BaP-eq (0.47 ng/m<sup>3</sup>) similar to point decreased to 0.13 ng/m<sup>3</sup>, being the BaP-eq cold/warm ratio 2-2.5 times higher than those found at point 2.

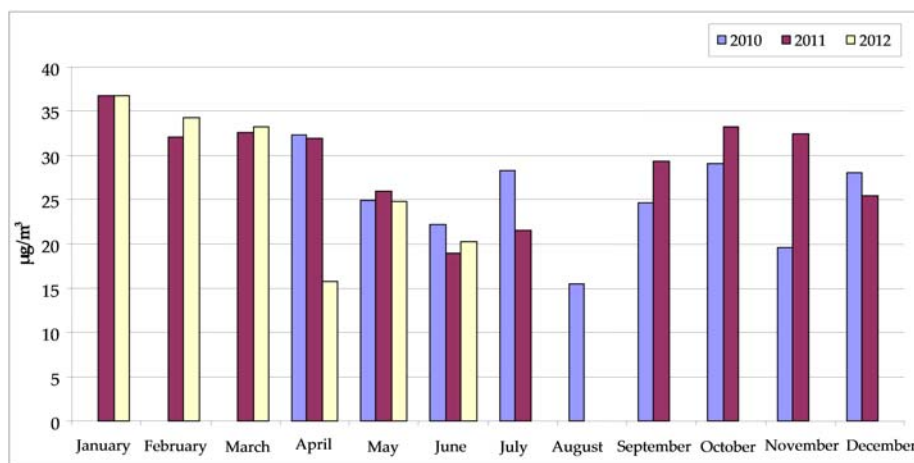


Figure 3. Concentration PM<sub>10</sub> summer vs. cold period.

A different influence of south-easterly wind directions between point 1 and point 2 and an increase in the harbour emissions could explain these results.

The lowest average BaP-eq (0.06 ng/m<sup>3</sup>) was happened in warm period of site 1 (point 3) and it was very similar than presented in site 2.

**LCR harbour vs. industrial and urban area**

Figure 4 shows the average LCR, expressed as excess lung cancer risk per person exposed, by sampling

location and period and its distribution by PAH.

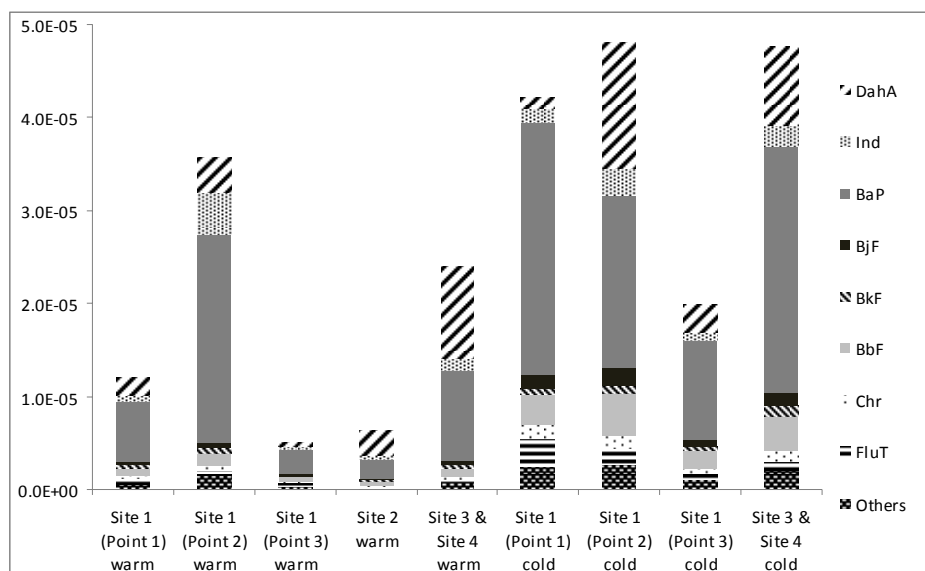
The harbour average LCR ranged from  $4.7 \times 10^{-5}$  (4.7 additional cases per 100,000 people exposed) and  $4.9 \times 10^{-6}$ . In general, Site 1 (point 1 and 2) presented average LCR values equal or smaller than those of the industrial area being higher in warm periods at point 2.

Site 1 (point 3) showed the lowest average LCR into the harbour for warm period, comparable with LCR in urban area.

By PAHs group, the harbour had behaviour similar to the rest of the

sampling points. Five ring PAHs was the group that contributed mainly to the LCR (> 80%) with an important role of BaP (40-67%),

DahA (3–29%) and BbP (4 -10 %). Four and six ring PAHs contributed to LCR in minor proportion (9–18% for two groups together).



**Figure 4.** Average LCR by sampling location, period and PAH.

Because of there are more abundant in the gas phase than in particulate matter and their low TEF, two and three ring PAHs had the lowest contribution (< 1%) in all sampling locations.

BaP has been considerate the best PAH indicator for its health known effects, however some studies (Ravindra *et al.*) have shown the importance to take into account others PAHs. In this study, between 33–66% of the total LCR would have been provided by other PAHs different to the BaP.

Figure 5 shows the average, maximum, minimum, 10<sup>th</sup> and 90<sup>th</sup>

percentile of the LCR by sampling site and period.

All harbour sampling points presented an average LCR higher than  $1 \times 10^{-5}$  excluding point 3 for warm periods. Moreover, for more than 90% of sampling days LCR was smaller than  $1 \times 10^{-4}$ .

In general, sites more influenced for the industrial activity presented a high dispersion values such as point 2 or site 3 & site 4. Point 2 showed the highest maximum LCR,  $4.8 \times 10^{-4}$  for cold period, even being higher than one at site 3 & site 4.

The upperbound excess LCR is a controversial subject. WHO

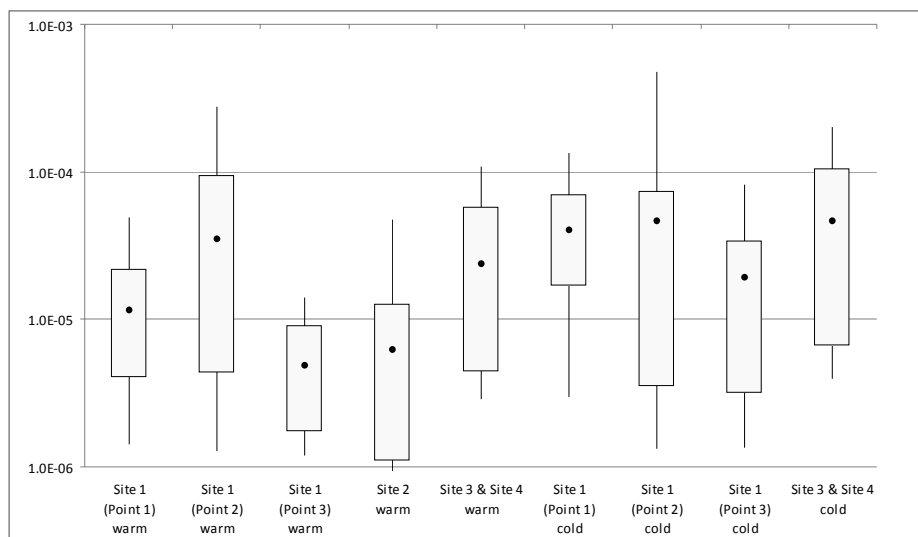
uidelines recommend not exceeding  $10^{-5}$  (ref) and USEPA is more strict and  $10^{-6}$  is the applied recommendation.

Nowadays, taking into account WHO UR from BaP (WHO 2000) and European legislation target for BaP, risk values higher than  $10^{-5}$  could be allowed.

In this study, we considered LCR between  $10^{-6}$  and  $10^{-4}$  like a not

potentially high risk according with others studies (Ramírez *et al.*; Wang *et al.*).

Finally, studies before this have demonstrated that to quantify the risk related to pollution is an important tool to public health, however, the intrinsic methodology uncertainties should be taking into account (Ramírez *et al.*).



**Figure 5.** Percentile distribution of LCR by sampling location, period and PAH. The box plot represents the 10th and 90th percentile of LCR and the circle symbol the average LCR. The top and bottom lines indicate the maximum and the minimum LCR.

#### 4. Conclusions

In this work, 18 PAHs have been determined in particulate matter as  $PM_{10}$  fraction of the air from harbour of Tarragona and compared with industrial and urban area.

Results found in this study showed for the PAHs related to  $PM_{10}$  the following order: Site 1 (point 2) ~ Site 3 & Site 4 > Site 1 (point 1) > Site 1 (point 3) ~ Site 2. The highest concentration values of PAHs have been found in cold periods, except

for site 1 (point 2) located inside harbour area with a major influence of harbour activities. Moreover, the BaP-eq obtained ranged between 0.16-5.46 ng/m<sup>3</sup> (average <1 ng/m<sup>3</sup>) and the estimated harbour LCR was 4.9 x 10<sup>-6</sup>-4.6 x 10<sup>-5</sup>. Five ring PAHs would be the group with major contribution to the risk. A not potentially high risk would be attributable to the PAHs in the harbour, similar to the industrial area and higher than urban area. Vehicle emissions and crude oil combustion would be the majority pollution sources into the harbour. This paper also highlights that is necessary to include not only BaP to assess human health risks by PAHs exposure.

### Aknowledgements

The authors wish to thank the *Direcció d'Instal·lacions i Medi Ambient de l'Autoritat Portuària de Tarragona* and the *Departament d'Economia i Coneixement de la Generalitat de Catalunya* (SGR2009-223) for their cooperation and support in this study

### References

Callén, M.S.; de la Cruz, M.T.; López, J.M.; Murillo, R.; Navarro, M.V.; Mastral, A.M. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of poly-

cyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*. 73:1357-1365; 2008

Chang, C.-C.; Lo, S.-J.; Lo, J.-G.; Wang, J.-L. Analysis of methyl tert-butyl ether in the atmosphere and implications as an exclusive indicator of automobile exhaust. *Atmos Environ*. 37:4747-4755; 2003

Dabestani, R.; Ivanov, I., Complication of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Photochem Photobiol*. 70 (1):10-34; 1999

Demircioglu, E.; Sofuoglu, A.; Odabasi, M. Atmospheric Concentrations and Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Izmir, Turkey. *CLEAN – Soil, Air, Water*. 39:319-327; 2011

Gariazzo, C.; Papaleo, V.; Pelliccioni, A.; Calori, G.; Radice, P.; Tinarelli, G. Application of a Lagrangian particle model to assess the impact of harbour, industrial and urban activities on air quality in the Taranto area, Italy. *Atmos Environ*. 41:6432-6444; 2007

Grimmer, G.; Brune, H.; Deutsch-Wenzel, R. Contribution of polycyclic aromatic hydro-

- carbons to the carcinogenic impact of gasoline engine exhaust condensate evaluated by implantation into the lungs of rats. *J Natl Cancer Inst* 72:733-739; 1984
- Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organ Geochem*. 33:489-515; 2002
- Hong, H.; Yin, H.; Wang, X.; Ye, C. Seasonal variation of PM10-bound PAHs in the atmosphere of Xiamen, China. *Atmos Res*. 85:429-441; 2007
- Larsen, J.C.; Larsen, P.B. Chemical Carcinogens. in: Hester R.E., Harrison R.M., eds. *Air Pollution and Health: The Royal Society of Chemistry*; 1998
- Li, W.; Peng, Y.; Shi, J.; Qiu, W.; Wang, J.; Bai, Z. Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban Northeast Region of China: Profiles, distributions and sources. *Atmos Environ*. 45:7664-7671; 2011
- Lintelmann J; Fischer K; Karg E; A., S. Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem*. 381:508-519; 2005
- Nisbet, I.C.T.; LaGoy, P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 16:290-300; 1992
- Ramírez, N.; Cuadras, A.; Rovira, E.; Marcé, R.M.; Borrull, F. Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites. *Environ Health Perspect*. 119:1110-1116; 2011
- Ras, M.R.; Marce, R.M.; Cuadras, A.; Mari, M.; Nadal, M.; Borrull, F. Atmospheric levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases from Tarragona Region (NE Spain). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 89:543-556; 2009
- Ravindra, K.; Bencs, L.; Wauters, E.; de Hoog, J.; Deutsch, F.; Roekens, E.; Bleux, N.; Berghmans, P.; Van Grieken, R. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*. 40:771-785; 2006

- Ravindra, K.; Sokhi, R.; Van Grieken, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*. 42:2895-2921; 2008
- Rehwagen, M.; Müller, A.; Massolo, L.; Herbarth, O.; Ronco, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Sci Total Environ*. 348:199-210; 2005
- Rimetz-Planchon, J.; Perdrix, E.; Sobanska, S.; Brémard, C. PM10 air quality variations in an urbanized and industrialized harbor. *Atmos Environ*. 42:7274-7283; 2008
- USEPA Cancer Risk from outdoor exposure to air toxics, O.o.A.Q.P.a.S., EPA-450/1-90-004a. 1990
- Wang, X.-C.; Zhang, Y.-X.; Chen, R.F. Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Sediments from Boston Harbor, United States. *Mar Pollut Bull*. 42:1139-1149; 2001
- WHO. Air Quality Guidelines, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). 2000
- Wickramasinghe, A.P.; Karunaratne, D.G.G.P.; Sivakanesan, R. PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Biological indicators, lung cancer risk of realistic receptors and 'source-exposure-effect relationship' under different source scenarios. *Chemosphere*. 87:1381-1387; 2012
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.;



**Supplemental material**

**Table S1.** Minimum, maximal and average PAH concentrations (ng/m<sup>3</sup>) in sampling locations and sampling periods.

	Site 1 (Point 1)				Site 2 (Point 2)				Site 3 (Point 3)				Site 2		Site 3 & Site 4													
	warm		cold		warm		cold		warm		cold		warm		cold		warm		cold									
	Min.	Avg.	Max.	Min.	Avg.	Max.	Min.	Avg.	Max.	Min.	Avg.	Max.	Min.	Avg.	Max.	Min.	Avg.	Max.	Min.	Avg.	Max.							
Nap	n.d.	0.05	0.21	0.02	0.14	0.47	n.d.	0.08	0.64	n.d.	0.14	0.46	n.d.	0.03	0.10	<LQM	0.05	0.12	n.d.	0.05	0.10	n.d.	0.29	12.57	<LQM	0.15	1.39	
AcFy	n.d.	0.06	0.17	n.d.	0.37	1.96	n.d.	0.07	0.15	n.d.	0.28	1.48	n.d.	0.22	0.54	n.d.	0.15	0.29	n.d.	n.d.	0.00	n.d.	0.09	0.35	n.d.	0.28	1.31	
AcP	n.d.	0.03	0.06	n.d.	0.16	0.78	n.d.	0.04	0.07	n.d.	0.11	0.36	n.d.	0.06	0.14	n.d.	0.06	0.10	n.d.	0.02 <sup>a</sup>	0.03	n.d.	0.14	1.28	n.d.	0.13	0.69	
Flu	n.d.	0.04	0.06	n.d.	0.05	0.12	n.d.	0.03	0.06	n.d.	0.07	0.28	n.d.	0.03	0.05	n.d.	0.03	0.07	n.d.	0.14 <sup>a</sup>	0.27	n.d.	0.11	0.80	n.d.	0.15	1.42	
PA	n.d.	0.24	1.11	n.d.	0.53	1.56	n.d.	0.41	5.55	n.d.	0.46	1.40	n.d.	0.04	0.21	1.03	0.03	0.14	0.36	n.d.	0.06	0.13	n.d.	0.12	0.51	n.d.	0.25	3.60
Ant	n.d.	0.15	0.60	n.d.	0.59	4.46	n.d.	0.23	1.48	n.d.	0.28	3.31	n.d.	0.12	0.36	n.d.	0.12	0.33	n.d.	0.04	0.05	n.d.	0.07	0.24	n.d.	0.07	0.44	
FluT	n.d.	0.26	0.89	0.12	0.69	5.28	n.d.	0.30	1.73	n.d.	0.45	3.62	n.d.	0.10	0.36	n.d.	0.17	0.41	n.d.	0.05	0.13	n.d.	0.08	0.40	n.d.	0.21	0.71	
Pyr	n.d.	0.32	1.19	0.02	0.77	4.06	n.d.	0.53	5.27	n.d.	0.63	2.55	n.d.	0.03	0.11	0.31	0.04	0.20	0.52	n.d.	0.05	0.15	n.d.	0.12	0.83	n.d.	0.34	1.61
BaA	n.d.	0.14	0.61	0.08	0.62	2.22	n.d.	0.37	5.54	n.d.	0.52	2.44	n.d.	0.08	0.27	n.d.	0.18	0.83	n.d.	0.04	0.10	n.d.	0.07	0.38	n.d.	0.28	2.14	
Chr	n.d.	0.14	0.43	0.09	0.58	1.98	n.d.	0.20	2.51	n.d.	0.59	3.08	n.d.	0.07	0.18	0.03	0.20	0.75	n.d.	0.12	0.34	n.d.	0.12	0.81	n.d.	0.48	2.40	
BbF	n.d.	0.10	0.53	0.03	0.37	1.53	n.d.	0.18	1.10	0.02	0.53	5.91	n.d.	0.07	0.21	0.02	0.22	0.76	n.d.	0.05	0.22	n.d.	0.17	0.53	n.d.	0.44	2.55	
BkF	n.d.	0.14	0.97	0.01	0.15	0.64	n.d.	0.19	0.77	n.d.	0.21	1.28	n.d.	0.06	0.20	n.d.	0.11	0.66	n.d.	0.04	0.21	<LQM	0.11	0.48	n.d.	0.30	1.31	
BjF	n.d.	0.09	0.53	0.02	0.31	1.32	n.d.	0.18	1.07	n.d.	0.45	5.89	n.d.	0.06	0.33	<LQM	0.18	0.77	n.d.	0.06	0.21	n.d.	0.18	0.99	n.d.	0.56	1.68	
BeP	n.d.	0.07	0.40	0.01	0.28	0.89	n.d.	0.37	3.35	n.d.	0.40	3.76	n.d.	0.05	0.12	n.d.	0.17	0.56	n.d.	0.13	1.14	n.d.	0.26	0.63	n.d.	0.32	1.14	
BaP	n.d.	0.09	0.37	0.04	0.31	0.94	n.d.	0.32	3.10	n.d.	0.24	0.84	n.d.	0.06	0.12	n.d.	0.13	0.67	n.d.	0.15 <sup>a</sup>	0.15	n.d.	0.24	0.63	n.d.	0.39	1.43	
Ind	n.d.	0.07	0.31	0.02	0.18	0.56	n.d.	0.61	7.37	n.d.	0.40	4.23	n.d.	0.05 <sup>a</sup>	0.11	n.d.	0.15	0.37	n.d.	0.11	0.26	<LQM	0.22	0.57	n.d.	0.34	1.45	
DahA	n.d.	0.05	0.13	n.d.	0.03	0.06	n.d.	0.10	0.58	n.d.	0.25	2.82	n.d.	0.02 <sup>a</sup>	0.02	n.d.	0.07	0.22	n.d.	0.12	0.28	n.d.	0.14	1.04	n.d.	0.11	0.81	
BghiP	n.d.	0.10	0.36	n.d.	0.30	0.81	n.d.	0.61	8.89	n.d.	0.58	4.33	n.d.	0.07	0.18	n.d.	0.22	0.78	n.d.	0.08	0.17	<LQM	0.26	0.94	n.d.	0.43	1.79	
Total																												
PAH	0.28	1.56	5.09	0.22	5.92	26.4	0.06	3.52	28.8	0.17	5.77	36.8	0.16	0.94	2.30	0.30	2.17	7.15	0.06	0.51	2.43	0.13	1.59	17.00	0.10	4.17	14.49	
No. samples	60			37			64			50			35		31						31		39			80		
Average T <sup>a</sup> (°C)	22.4±3.6			13.1±4.5			22.2±3.7			11.4±4.0			21.4±4.5		14.0±4.2						23.6±2.4		21.8±5.1			12.7±4.6		

<sup>a</sup> Less than 15% of the samples quantified

### **3.3.2. Discussió de resultats**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

Els resultats presentats en aquest apartat demostren la presència de determinats PAHs a la fracció particulada de l'aire procedent de la zona del Port de Tarragona, essent l'indèx[1,2,3-c,d]pirè i el benzo[g,h,i]perilè els PAHs els que han estat determinats a majors concentracions en ambdós períodes (càlid i fred), fet que evidència la importància de controlar els nivells d'aquests contaminants atmosfèrics a la zona del port.

Pel que fa als resultats obtinguts en els tres punts de mostreig del Port de Tarragona, s'observa que la zona on s'hi desenvolupa la principal activitat de càrrega i descàrrega de mercaderies (Moll d'Aragó, Far Vell) procedents dels vaixells, dels camions i de les grues, és on troben majors nivells de concentració mitjana ( $\sim 37 \text{ ng/m}^3$ ). Per altra banda, la zona influenciada pel trànsit rodat (Moll de Reus/Rioja, Cabina HADA) ha presentat una concentració total de PAHs força similar a la de la zona del Moll d'Aragó, amb valors mitjans que es troben al voltant dels  $26 \text{ ng/m}^3$ . Fet contrari és el que es pot observar en la zona que es troba més pròxima a la ciutat, en la qual el total de PAHs ha estat de l'ordre dels  $7 \text{ ng/m}^3$ . Cal destacar que els valors més alts de concentració han estat trobats durant els períodes més freds de l'any, en els quals, d'acord amb el que es va demostrar a en els estudis duts a terme per Ramírez et al. [1] i Ravindra et al. [2], aquest fet es dona com a conseqüència dels processos d'inversió tèrmica on les concentracions de diversos contaminants atmosfèrics, com és el cas de l'antracè, el fluorantè, el benzo[b]fluorè, ja que s'afavoreix la condensació dels més volàtils. En aquest sentit, al present estudi es pot observar que en períodes de baixes temperatures s'ha arribat a obtenir valors de concentració aproximadament entre 2 i 4 vegades superiors que a l'estiu, d'acord amb anteriors estudis en els quals es va estudiar la variabilitat de la presència dels PAHs amb la temperatura [3-5]. Es pot observar també, que en períodes càlids, la concentració màxima del total de PAHs ha estat entre 3 i 5 vegades inferior, excepte en la zona del Moll d'Aragó, en la qual difereixen molt entre els valors de concentració obtinguts en ambdós períodes, possiblement influenciada per la constant activitat que s'hi desenvolupa durant tot l'any.

La principal font d'emissió d'aquest grup de compostos es troba en els processos de combustió, fet que està relacionat amb els motors de les grues i dels camions durant els processos de càrrega i descàrrega de mercaderies.

Així doncs, a partir dels resultats obtinguts en cada punt de mostreig del Port de Tarragona, s'ha dut a terme una estimació sobre el risc associat per l'exposició dels PAHs a partir de la qual, els valors obtinguts mostren que la zona del Port de Tarragona presenta un risc estimat entre els  $4,7 \times 10^{-5}$  (4,7 casos de cada 100.000 habitants exposats) i  $4,9 \times 10^{-6}$ , valors que es troben lleugerament per sobre del que recomana l'OMS ( $10^{-5}$ ) [6], tot i que tenint en compte la Legislació Europea per al BaP (2008/50/CE) i d'acord amb anteriors estudis, els valors de risc compresos entre  $10^{-5}$  i  $10^{-4}$  estan permesos. L'estudi realitzat per Grimmer et al. [7] mostra que aquells PAHs que han presentat una contribució major sobre la possibilitat de patir càncer de pulmó es corresponen amb els que presenten a la seva estructura 5 anells aromàtics com ara el BaP, el DahA i el BbP, precedits dels que presenten 4 o 6 anells aromàtics, els quals tenen una contribució menor. Aquest fet concorda amb els resultats obtinguts en el present estudi, ja que els PAHs que han presentat una major contribució al risc (superior al 80 %) han estat els que presenten 5 anells aromàtics a la seva estructura i amb una contribució inferior al 18 % els de 4 i 6 anells aromàtics. Tot i que el BaP és considerat el millor indicador per als càlculs dels factors de risc, cal tenir present que s'hauria de donar una major importància a altres PAHs per tal de calcular els factors de risc [8].

Ramírez et al. [1] van observar que a la zona industrial sense influència de vents predominants de marinada, els valors de concentració màxima de la fracció particulada de l'aire, eren de l'ordre dels  $30 \text{ ng/m}^3$ , d'acord amb el que s'ha observat en el present estudi. Comparant els valors de concentració obtinguts en cada punt de mostreig, es pot observar que els valors obtinguts al centre de la ciutat de Tarragona han estat similars als obtinguts en una de les zones de mostreig del Port, caracteritzada per ser la zona més propera a la ciutat i amb menor activitat diària coneguda com el Moll de Costa. En canvi, les altres dues zones de mostreig del Port de Tarragona han presentat valors de concentració similars als obtinguts en altres dues zones de mostreig situades a les proximitats dels complexos industrials de la ciutat.

Cal destacar que fins al moment, no s'havien determinat les concentracions de PAHs al Port de Tarragona, fet que situa aquest estudi com el primer en presentar aquests nivells de concentració i també en avaluar els nivells de risc associats a l'exposició dels PAHs d'una zona portuària.

## Bibliografia

- [1] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, R.M. Marcé, F. Borrull, *Environ. Health Perspect.* 119 (2011) 1110.
- [2] K. Ravindra, L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans, R. Van Grieken, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 771.
- [3] A.M. Mastral, J.M. López, M.S. Callen, T. García, R. Murillo, M.V. Navarro, *Sci. Total Environ.* 307 (2003) 111.
- [4] S. Becker, C.J. Halsall, W. Tych, H. Hung, S. Attewell, P. Blanchard, H. Li, P. Fellin, G. Stern, B. Billeck, S. Friesen, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3217.
- [5] T. Primbs, G. Wilson, D. Schmedding, C. Higginbotham, S.M. Simonich, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6519.
- [6] WHO, Air quality guidelines for Europe, Regional Office for Europe, Copenhagen (2n ed.) (2000), [http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0005/74732/E71922.pdf](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf), (consultat a Març 2013).
- [7] G. Grimmer, H. Brune, R. Deutsch-Wenzel, *J. Natl. Cancer Inst.* 72 (1984) 733.
- [8] K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 2895.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

### **3.4. Determinació d'èsters dels àcids ftàlic i fosfòric**



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

La fracció particulada de l'aire es caracteritza per representar una mostra atmosfèrica a partir de la qual es poden estudiar diversos grups de contaminants orgànics. Així doncs, en funció de les propietats físicoquímiques dels compostos, el seu grau de volatilitat, pes molecular, entre d'altres, aquests poden trobar-se adherits a les partícules en suspensió de l'aire i per tant, ser determinats en aquest tipus de mostra [1-3].

Com s'ha comentat a l'apartat anterior, un exemple es troba en la presència dels PAHs en la fracció particulada de l'aire (PM<sub>10</sub>), en la qual el benzo(a)pirè es troba regulat. A banda dels PAHs es poden trobar altres contaminants orgànics presents a l'atmosfera, com ara l'adipat i els èsters de l'àcid ftàlic (ftalats) i els èsters de l'àcid fosfòric (organofosfats).

Tot i que en l'actualitat els ftalats i els organofosfats no es troben regulats en aire, diversos estudis demostren la presència d'aquests compostos orgànics al medi atmosfèric, així com d'altres contaminants com ara les dioxines [4], els PCBs [5], els PBDEs [6] els furans [7], els pesticides [8], adherits a la fracció particulada de l'aire. Aquests grups de compostos de característiques també semivolàtils, es caracteritzen per tenir un pes molecular que oscil·la entre els 250 i els 400 g/mol, fet que els fa susceptibles de poder ser determinats en aquest tipus de matriu.

Tanmateix, s'han publicat menys estudis respecte a la presència d'aquests compostos a la fracció gasosa de l'aire. Els estudis referents a aquests compostos se centren en ambients interiors i exteriors [9]. Cal destacar però, que els organofosfats no havien estat determinats prèviament a la fracció gasosa de l'aire d'ambients exteriors.

Els ftalats i els organofosfats són compostos que es caracteritzen pels seus usos com a plastificants i retardants de flama, respectivament. Cal destacar que degut a les diverses aplicacions que presenten, cada vegada és més habitual el seu ús. Per una banda, els ftalats acostumen a emprar-se en la fabricació de mobles, peces de cotxes, joguines, cosmètics, en medicina, PVC, entre d'altres [10-12]. Un dels ftalats més emprats en aquest tipus d'usos és el DEHP, el qual ha estat molt estudiat degut als efectes que pot causar sobre la salut [13-16], ja que és considerat un compost disruptor endocrí. Tot i que aquest compost només es troba legislat en aigua [13], és important establir un control dels nivells d'aquest

al medi atmosfèric. Diversos estudis mostren que aquest ftalat, junt amb el DiBP i el DBP, són uns dels ftalats trobats amb major freqüència a l'aire, en concret a la matèria particulada [17]. Per altra banda, els organofosfats es caracteritzen per ser compostos orgànics molt emprats com a retardants de flama, additius en una gran varietat de materials [18] i fins i tot, en la fabricació d'aparells electrònics [10] i mobles [19]. La importància en el seu estudi i control dels nivells de concentració d'aquests compostos en diverses matrius, es dona com a conseqüència dels efectes que poden causar sobre la salut i als animals [20,21].

En aquest apartat es presentaran dos estudis duts a terme sobre la determinació d'aquests dos grups de contaminants atmosfèrics, els ftalats, l'adipat i els organofosfats tan a la fracció particulada (PM<sub>10</sub>) de l'aire com a la fracció gasosa.

En ambdós estudis s'han determinat un grup d'ftalats, un altre grup d'organofosfats i l'adipat a partir de les mostres procedents del Port de Tarragona. Les mostres de la fracció particulada han estat recollides per mitjà d'un captador d'alt volum d'aire, en el qual s'ha col·locat uns filtres de fibra de quars (QFFs, PM<sub>10</sub>) que han estat analitzats realitzant prèviament una extracció amb líquids pressuritzats (PLE) seguida d'un anàlisi per cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS).

En el segon estudi, els mateixos compostos han estat determinats a la fracció gasosa de l'aire, recollint mostres en tubs amb adsorbent sòlid. Finalment, les mostres han estat analitzades per desorció tèrmica acoblada a la cromatografia de gasos i l'espectrometria de masses (TD-GC-MS). En aquest darrer estudi, els resultats obtinguts de les mostres obtingudes del Port de Tarragona han estat comparats amb els obtinguts en altres zones de la ciutat de Tarragona.

Els resultats del primer estudi han estat publicats en forma d'article científic a la revista *Talanta*, 101 (2012) 473-478 i els del segon estudi han estat publicats a la revista *Journal of Chromatography A* 1303 (2013) 76-82. Al final del present apartat s'inclou una discussió conjunta dels resultats obtinguts en ambdós estudis.

## Bibliografia

- [1] A. Vera Castellano, J. López Cancio, P. Santana Alemán, R. Santana, amp, x, J. guez, *Environ. Int.* 29 (2003) 475.
- [2] C. Bergh, R. Torgrip, C. Ostman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 24 (2010) 2859.
- [3] M. Rehwagen, A. Müller, L. Massolo, O. Herbarth, A. Ronco, *Sci. Total Environ.* 348 (2005) 199.
- [4] N. Roig, J. Sierra, J. Rovira, M. Schuhmacher, J.L. Domingo, M. Nadal, *Sci.Total Environ.* 443 (2013) 791.
- [5] P. López, S.A. Brandsma, P.E.G. Leonards, J. Boer, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 871.
- [6] W. He, N. Qin, X. Kong, W. Liu, Q. He, H. Ouyang, Q. Wang, B. Yang, C. Yang, Y. Jiang, F. Xu, *Sci.Total Environ.* 463–464 (2013) 1163.
- [7] B. Kumar, S. Kumar, D.P. Mukherjee, C.S. Sharma, *Hum. Ecol. Risk Assess.* 18 (2012) 1307.
- [8] C. Coscollà, M. Castillo, A. Pastor, V. Yusà, *Anal. Chim. Acta* 693 (2011) 72.
- [9] B. Tienpont, F. David, P. Sandra, F. Vanwalleghem, *J. Microcolumn Sep.* 12 (2000) 194.
- [10] H. Carlsson, U. Nilsson, C. Östman, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3885.
- [11] A. Marklund, B. Andersson, P. Haglund, *Chemosphere* 53 (2003) 1137.
- [12] M. Abb, T. Heinrich, E. Sorkau, W. Lorenz, *Environ. Int.* 35 (2009) 965.
- [13] ATSDR. Toxicological profile for di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 2002.
- [14] ATSDR. Toxicological profile for diethylphthalate, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 1995.
- [15] ATSDR. Toxicological profile for di-n-butyl phthalate, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 2001.
- [16] ATSDR. Toxicological profile for di-n-octylphthalate, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 1997.
- [17] C. Bergh, R. Torgrip, G. Emenius, C. Östman, *Indoor Air* 21 (2011) 67.
- [18] A. Möller, R. Sturm, Z. Xie, M. Cai, J. He, R. Ebinghaus, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 3127.
- [19] A. Bacaloni, C. Cavaliere, P. Foglia, M. Nazzari, R. Samperi, A. Lagana, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21 (2007) 1123.

- [20] WHO, Flame Retardants: Tris(chloropropyl) Phosphate and Tris(2-chloroethyl) Phosphate, Environmental Health Criteria, Geneva, Switzerland, 1998.
- [21] WHO, Triphenyl Phosphate, Environmental Health Criteria, Geneva, Switzerland, 1991.

***3.4.1. Determination of phthalates and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry***

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

## DETERMINATION OF PHTHALATE AND ORGANOPHOSPHATE ESTERS IN PARTICULATED MATERIAL FROM HARBOUR AIR SAMPLES BY PRESSURISED LIQUID EXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY- MASS SPECTROMETRY

**Mireia Aragón, Francesc Borrull, Rosa Maria Marcé**

Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Facultat de Química.  
Universitat Rovira i Virgili. Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

---

### Abstract

A method based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with a pressurised liquid extraction (PLE) to determine four organophosphates, seven phthalate esters and bis(2-ethylhexyl) adipate in particulated material of harbour air samples has been developed. Some studies show that these compounds may cause hormone disrupting effects on human health. Moreover, the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) has classified benzyl butyl phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate as possible human carcinogens.

The chromatographic time per run analysis is less than 15 min and the complete separation of all compounds is achieved. The PLE was optimised with recoveries above 90% and the repeatability of the method with real samples is less than 11% (%RSD, n=4). The MDLs (0.004-0.4 ng m<sup>-3</sup>) and MQLs (0.02-2 ng m<sup>-3</sup>) are limited by the fact of some compounds are present in low levels in sampling blank filters.

The method was successfully applied in several samples and most of the compounds under study were found. The most relevant values were the high concentration of di-iso-butyl phthalate (between 28 and 529 ng m<sup>-3</sup>) and the significant concentration of di(2-ethylhexyl) phthalate (between MQL and 22 ng m<sup>-3</sup>). In addition, benzyl butyl phthalate was also detected in some samples but at low concentration levels (between MQL to 0.2 ng m<sup>-3</sup>).

**Keywords:** *Phthalates; organophosphate esters; gas chromatography-mass spectrometry; pressurised liquid extraction; particulated material; harbour air samples.*

---



## 1. Introduction

Phthalate and organophosphate esters are a group of organic compounds that are widely used as plastic additives to alter the physical properties such as the malleability and flame resistance of synthetic materials.

Moreover, organophosphate esters are typically used as flame retardants [1], stabilisers and plasticisers in a variety of products such as building materials, furnishing fabrics and textiles. Phthalate and bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) additives are mainly used as plasticisers in polymeric materials, such as cellulose esters and vinyl chloride copolymers (PVC) [2], although some studies have shown that these compounds may cause hormone disrupting effects on human health [3]. They can increase developmental abnormalities in animals, for instance, cleft palate, skeletal malformations and foetal death. These studies have been performed with rats, mice and other rodents [4]. The U.S. Environmental Protection Agency (EPA) has also classified benzyl butyl phthalate (BBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) as possible human carcinogens [4]. In addition, some phthalates (BBP, DBP, DEHP and DiBP) have been included in the "registration, evaluation, authorisation and restriction of

chemicals" (REACH) regulation (EC) 1907/2006 [5].

The widespread use of bis(2-ethylhexyl) adipate, phthalate and organophosphate esters and increasing public concern has encouraged the study of these compounds worldwide in a variety of environmental samples, including wastewater [6-8], surface water [9], indoor and outdoor air and dust [10-13], and even in other human matrices such as urine and blood [14].

It is also common to find some phthalate esters such as diethyl phthalate (DEP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), dibutyl phthalate (DBP), BBP, DEHP and di-n-octyl phthalate (DnOP) in particulated material from outdoor air collected with a quartz filter of PM<sub>10</sub> at maximum concentrations of 610 ng m<sup>-3</sup> for DEP [15]. Organophosphate esters (TBP and TPP) have been determined in indoor air at maximum concentrations between 18 and 172 ng m<sup>-3</sup> and 0.8 and 40 ng m<sup>-3</sup>, respectively [16]. In addition, Sjödin *et al.* analysed air samples in different work environments using polyurethane foams (PUFs) to collect samples and they found TPP and TBP at concentrations between 12 and 180 ng m<sup>-3</sup> and 9 and 24 ng m<sup>-3</sup>, respectively [17].

Phthalate and organophosphate esters are usually determined by gas chromatography [1-3,8,15,18-22] because these compounds are

volatile and thermally stable. NPD is a commonly used detector for organophosphate esters, although this detector does not offer confirmation of the analytes [2]. Mass spectrometry allows sensitive and selective detection, particularly when operating in selected ion monitoring (SIM) [12]. Gas chromatography coupled to mass spectrometry is the best choice for the study of both group of compounds because this technique makes their determination easier than when HPLC-MS/MS is used, although there are some studies in which this technique is applied [9,11,23].

Extended problems appear when these compounds are determined. Phthalate esters can be found anywhere, including common laboratory equipment and reagents. It is necessary to clean all the materials used very well and to avoid all kinds of plastics during the experimental procedure. It is also necessary to minimise the number of steps during the analytical process [12].

Several methods have been reported to extract different pollutants from particulated air material or other similar matrices such as indoor or outdoor dust [9-12]. Soxhlet extraction [24], microwave assisted extraction (MAE) [23], ultrasound assisted extraction (USAE) [12], matrix solid-phase dispersion (MSPD) [12] or pressurised liquid

extraction (PLE) [12,25] are different extraction techniques used when organophosphate or phthalate esters are determined.

In recent years [6,25] it has been established that pressurised liquid extraction (PLE) is an efficient extraction technique to determine phthalate esters, DEHA and organophosphate in different matrices using an automated process with a reduced consumption of organic solvent and less time needed for sample treatment prior to the analysis. Many organic solvents have been used for this extraction technique such as hexane, ethyl acetate, dichloromethane, acetone, methanol and toluene [12,23].

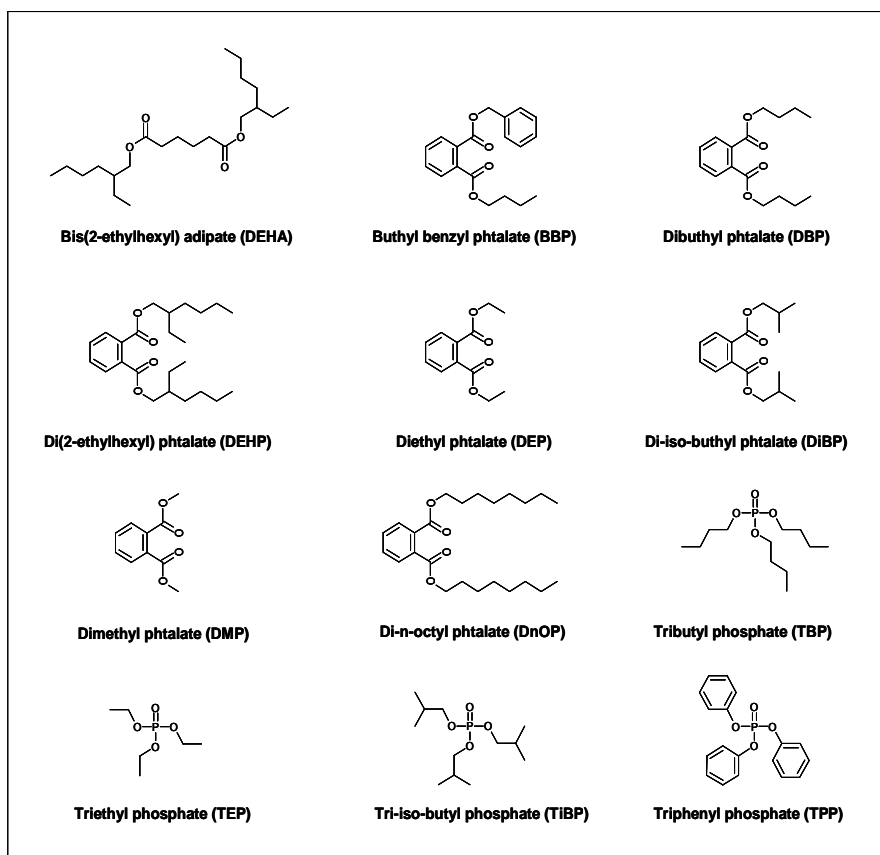
The aim of this paper is to develop a reliable method to determine the presence of DEHA, phthalate and organophosphate esters in harbour air particulated material. This is an important area of study for the daily manipulation of several products in every loading and unloading shipping process and it is necessary to control these compounds in the environmental air pollution. Up to now, these compounds have not been studied in harbour air particulated material, and this fact makes this study of relevant interest because the harbour area is situated near the city centre and it could be a potential zone where some of these pollutants are found.

## 2. Experimental

### 2.1. Chemical standards

The standards used were bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), benzyl butyl phthalate (BBP), dibutyl phthalate (DBP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), diethyl phthalate (DEP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), dimethyl phthalate (DMP), di-n-octyl phthalate (DnOP), tributyl

phosphate (TBP), triethyl phosphate (TEP), tri-iso-butyl phosphate (TiBP), triphenyl phosphate (TPP) and the internal standard  $d_4$ -diethyl phthalate ( $d_4$ -DEP). All were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). Figure 1 shows the chemical structure of the target compounds.



**Figure 1.** Chemical structures of DEHA, phthalate and organophosphate esters.

Stock solutions of individual standards were prepared by dissolving each compound in ethyl acetate (GC grade with >99% purity, SDS, Peypin, France) at a concentration of 1000 mg L<sup>-1</sup>. The working mixed solution of 10 mg L<sup>-1</sup> was prepared freshly by diluting previous solution with ethyl acetate. All solutions were stored at 4 °C.

Other solvents used in this study (acetone, cyclohexane, dichloromethane and methanol) were also GC grade from SDS. Hyflo Super Cel diatomaceous earth for filling the extraction cells of the pressurised liquid extraction equipment was supplied by Sigma Aldrich. Helium gas with 99.999% purity (Carburos Metálicos, Barcelona, Spain) was used for the chromatographic analysis.

## 2.2. Sample collection

The samples were collected using a TE-6070 PM10 High Volume Air Sampler (Tisch Environmental, Inc., Village of Cleves, Ohio, USA). The samples were taken for 24 h at a flow rate of ca. 0.83 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> on PM<sub>10</sub> Micro-fibre quartz filter (media 8"×10") by Munktell (Acefesa, S.A.U, Gavà, Spain) twice a week from Tarragona's harbour during the months of November and December 2011 from two sampling zones shown in Figure 2. During this period, a total of 10 samples of air particulated material were taken. The QFFs samples were wrapped in aluminium foil, protected with a sealable plastic bag and kept at -18°C in the freezer until analysis.



Figure 2. Tarragona's harbour sampling zones.

### 2.3. Pressurised liquid extraction

Particulated material from air samples was extracted using an ASE 200 Accelerated Solvent Extraction system (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) equipped with an 11 ml stainless steel extraction cell. To optimise the method, one quarter of the particulated material filters from air were spiked with all the compounds dissolved in ethyl acetate before the extraction. Each PM10 filter was spiked with all the compounds and placed in cell filled with cellulose filter, placed at the bottom of the cell, followed by 1 g of diatomaceous earth.

The extraction solvent was dichloromethane:ethyl acetate (50:50, v/v) and the operating conditions were as follows: extraction temperature, 80 °C; extraction pressure, 1500 psi; preheating period time, 5 min; static extraction time, 10 min; number of extraction cycles, 1; final extraction volume ~22 ml; flush volume, 60% and nitrogen purge, 120 s.

The extracts were evaporated to dryness with a rotary evaporator and the residue was redissolved with 1 ml of ethyl acetate containing 5 µg mL<sup>-1</sup> of internal standard d<sub>4</sub>-DEP. The final extract was filtered with a 0.45 µm PTFE micro filter (Teknokroma, Barcelona, Spain) prior to analysis by gas chromatography-mass spectrometry.

### 2.4. Chromatographic analysis

The chromatographic instrument was a GCMS-QP2010 Ultra High Performance Gas Chromatograph Mass Spectrometer with an EI detector and an automatic injector (Shimadzu Corporation, IZASA S.A., Madrid, Spain). For the GC-MS analysis, the column used was Zebron ZB-5 (30.0 m x 0.25 mm x 0.25 µm) provided by Phenomenex (Le Pecq Cedex, France). The inlet was set at 250°C and automatic injections of 1 µl of extracts were performed in splitless mode. The helium carrier gas flow was set at 1 mL min<sup>-1</sup>. The oven temperature program began at 60 °C and it was increased to 260 °C at 20 °C min<sup>-1</sup>, and then to 300 °C at 25 °C min<sup>-1</sup> and kept at that temperature for 5 min. The GC-MS interface was set at 280 °C. The MS detection was in selective ion monitoring operating mode (SIM) at electron impact energy of 70 eV. Two or three mass fragments were selected for each compound. The most intense ion was used for quantification and the other ions were used for confirmation the presence of the compounds. The quantitative and qualitative ions and their relative ratios are showed in table 1.

**Table 1.** Target compounds, in chromatographic elution order, their retention times (tr), quantifier and qualifier ions, method detection (MDL) and quantification limit (MQL) (expressed in ng m<sup>-3</sup>), repeatability (expressed as relative standard deviation (%RSD, n=4)) and recoveries in real samples.

Compound	t <sub>r</sub> (min)	Quantifier ion	Qualifier ions	MDL (ng m <sup>-3</sup> )	MQL (ng m <sup>-3</sup> )	Repeatability (% RSD, n=4)	z
TEP	4.58	99	127(70) 155(50)	0.04	0.2	9.8	99
DMP	7.19	163	77(35) 194(10)	0.04	0.2	0.5	95
TiBP	7.54	99	155(10)	0.02	0.04	2.3	104
DEP	8.12	149	177(30)	0.2	0.4	10.8	95
TBP	8.39	99	155(15)	0.04	0.2	-*	100
DiBP	9.77	149	57(45) 223(10)	0.4	2.0	8.2	110
DBP	10.28	149	223(6)	0.4	2.0	-*	96
BBP	12.21	149	91(90) 206(25)	0.02	0.04	-*	97
DEHA	12.28	129	57(45) 147(12)	0.04	0.2	6.5	90
TPP	12.50	326	77(75)	0.004	0.02	3.4	97
DEHP	13.07	149	57(50) 167(30)	0.2	0.4	11.2	98
DnOP	14.15	149	279(13) 57(48)	0.004	0.02	4.4	95
DEP-d <sub>4</sub>	8.11	153	181(30)				

\* Compounds not found in the samples

## 3. Results and discussion

### 3.1. Gas-chromatography

Two columns (30.0 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ) provided by Phenomenex (Le Pecq Cedex, France) with a different content of phenyldimethylsiloxane (5% and 50%) were tested to optimise the separation of these compounds. Zebron ZB-5 gives shorter analysis time and better peak shape than Zebron ZB-50. For this reason, Zebron ZB-5 was chosen as optimal for the chromatographic separation of these compounds.

The oven temperature program was optimised to obtain a complete resolution between every compound and reduce the time per run analysis. Under optimised conditions the time analysis was less than 15 min.

Instrumental validation parameters were evaluated. For TiBP, DEP, DiBP, DBP, DEHA and DEHP, their instrumental detection limit (IDL) was 0.5 ng ml<sup>-1</sup>. For TEP, DMP, TBP, BBP, TPP and DnOP, their IDL was 1 ng ml<sup>-1</sup>. The method was linear up to 10  $\mu\text{g ml}^{-1}$  with determination coefficient ( $R^2$ ) higher than 0.999 for all compounds, except for DEP which it was 0.995.

### 3.2. PLE optimisation

To optimise the extraction procedure of PLE, initial conditions

were selected from previous studies in which some phthalate and organophosphate esters had been determined in different environmental solid samples. Quintana *et al.* [1] used ethyl acetate in PLE to determine organophosphate esters in outdoor particulated samples of PM10, obtaining recovery values higher than 80% for most of the compounds. Reid *et al.* [25] determined some plasticisers and phthalate esters (DBP, DEHP and DiBP) in sediments, sludges and leachate soils with dichloromethane:acetone (50:50, v/v) as PLE solvent obtaining recovery values of nearly 95%. Cortazar *et al.* [23] compared microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction for the determination of phthalate esters in sediment samples and tested methanol, acetone and n-hexane as extraction solvents and methanol was finally chosen such as optimal for the extraction procedure due to better results obtained.

Based on previous papers [1,7,23,25], initial PLE conditions were fixed at 80 °C extraction temperature, 10 min of static time, 1 cycle, 60% flush volume and 120 s of purge time. Ethyl acetate, dichloromethane, acetone and methanol were chosen as suitable solvents for the extraction of these compounds.

Firstly, a quarter part of blanks filters was tested with the initial conditions to determine the presence of the studied compounds. In this part of the PLE optimisation, all of these compounds except TPP and DnOP, were found in the conventional PM<sub>10</sub> filter used (Micro-Quartz filter media 8"x10" TE-QMA 20x25 cm from Whatman, Maidstone, UK) at concentration corresponding to a level in air between 16.6 and 0.05 ng m<sup>-3</sup>. Precalcinated filters were then tested (Munktell Micro-fibre quartz filter 203x254 mm) to evaluate the concentration of these compounds in the blanks. The results showed lower concentration values, between 0.8 and 0.004 ng m<sup>-3</sup> for all compounds, except for DiBP which was found at concentration level of 3.7 ng m<sup>-3</sup>. The highest value in the non-precalkinated filter was for DEP with a concentration of 16.6 ng m<sup>-3</sup> and it was reduced to 0.8 ng m<sup>-3</sup> with precalkinated filters. Consequently, precalkinated filters were chosen as optimal for the following experiments.

To find the optimal extraction solvent, the experiments were carried out with 5 µg mL<sup>-1</sup> spiked blank filters and mixed with 1 g of diatomaceous earth and it was extracted under initial conditions, as previously described. Extracts were evaporated to dryness and the residue was redissolved with 1 ml of ethyl acetate containing 5 µg mL<sup>-1</sup>

of internal standard d<sub>4</sub>-DEP prior to the analysis by GC-MS.

Table 2 shows the recoveries obtained with different extraction solvents and the mixture tested. The results obtained when acetone or methanol were used were below 60% for most of them, except for DiBP and DBP, which had not been extracted when methanol is used, and with acetone, they showed low recovery values. However, when acetone was used DEHA, DEHP and DnOP showed recovery values between 75 and 99%. On the other hand, when dichloromethane or ethyl acetate was used, the recovery values were between 60 and 100% for most of compounds, except for DMP, TiBP and TBP which showed slightly lower recoveries. Nevertheless, when a mixture of dichloromethane and ethyl acetate (50:50) was used as extraction solvent, the results were significantly increased obtaining recovery values above 80% for all compounds and then it was chosen as the extraction solvent.

The second parameter optimised was the extraction temperature. The extraction was tested at three different temperatures (60, 80 and 100 °C). According to results obtained, best recovery values (>80%) were obtained at 80 °C except for DMP and TiBP, which showed higher recoveries at 60 °C. When 100 °C was applied, the recovery values for TEP, DMP, TiBP



**Table 2.**

PLE recoveries expressed in % of each compound obtained with different extraction solvents. For extraction conditions see text.

Compound	Acetone	Methanol	Dichloromethane	Ethyl acetate	DCM:EtOAc (50:50)
TEP	31	37	98	81	115
DMP	48	47	47	54	111
TiBP	52	46	47	56	94
DEP	55	151	116	138	89
TBP	46	42	52	59	95
DiBP	4	-	66	60	92
DBP	23	-	76	67	85
BBP	77	54	99	78	112
DEHA	75	60	95	72	94
TPP	67	47	109	78	83
DEHP	76	59	93	72	102
DnOP	99	68	104	77	105

%RSD (n=3) < 10 % when % R >30%

and DBP were lower than 50%. For these reasons, 80 °C was selected as the extraction temperature.

The third parameter optimised was the extraction time. The results were obtained at three different extraction times (5, 10 and 20 min). When 5 min was tested the recovery of DMP, TiBP, DEP and TBP decreased significantly compared to the results obtained at 10 min. When 20 min was applied for the extraction time, the recoveries of all compounds did not improve and therefore, 10 min was selected in line with the recoveries obtained and the reduced extraction time.

The fourth parameter optimised Was the number of extraction

cycles. Two consecutive simple extractions were applied with dichloromethane:ethyl acetate (50:50, v/v), at 80 °C and 10 min of static extraction time. The recoveries with these PLE conditions were higher than 80% for all compounds and the recoveries were considered negligible (lower than 4%) in the second cycle. For this reason, one cycle was selected as optimal.

Initially, this experimental part was tested with a quarter of precalcinated blank filters to found the optimal parameters in the extraction procedure according to the best results. Next, these optimised parameters were tested in sample filters to confirm

the recovery values obtained previously. To calculate the recoveries, the sample filters were divided into four parts. Two of them were spiked at  $20 \text{ ng m}^{-3}$  and the other two were used to subtract the concentration present in the sample. The recovery values obtained with real samples are shown in table 1. The recoveries obtained were higher than 90% for all compounds and they were similar to obtained with the extracts of standards.

### 3.3. Method validation

In order to validate the method, the linear range, the MDL, the MQL and the repeatability (expressed as relative standard deviation) for DEHA, phthalate and organophosphate esters, were evaluated under optimised PLE conditions for particulated material air samples collected in Tarragona's

harbour. All validation parameters are shown in table 1 and a chromatogram from fortified blank filter is shown in figure 3.

The calibration curve has been obtained with seven precalcinated blank filters spiked at different levels between  $0.004 \text{ ng m}^{-3}$  and  $40 \text{ ng m}^{-3}$ , and subjected to the extraction procedure. The method was lineal from MQL to  $40 \text{ ng m}^{-3}$ . Due to the fact that blank filters contain some of these compounds, MDL corresponds with a signal response of approximately 3 times higher than a signal blank filter.

Repeatability was evaluated analysing every part of a sample filter divided into four parts and this value was expressed as the relative standard deviation (%RSD) for each compound.

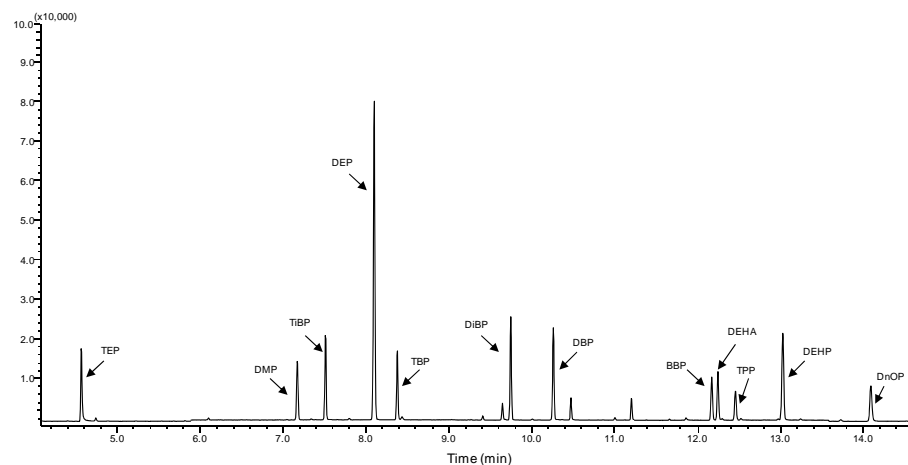


Figure 3. TIC GC-MS chromatogram from fortified blank filter at  $2 \text{ ng m}^{-3}$ .

The repeatability (n=4) is less than 11%, except in the case of TBP, DBP and BBP of which the values were not calculated because these compounds were not detected in the sample.

### 3.4. Application of harbour air samples

The PLE/GC-MS method developed was used to determine DEHA, four organophosphate and seven phthalate esters in particulated material of air samples from Tarragona's harbour. The compound signals obtained were confirmed with quantifier and qualifier mass fragments.

Two different sampling places were studied and they were showed in figure 2. Zone 1 is considered an important sampling place due to its loading and unloading of shipped products and Zone 2 is an area of heavy traffic.

DEP, DiBP and DEHP were present at elevated concentration values in all samples, in contrast to TBP and DBP, which were not found in any samples.

In Zone 1, TiBP, DEP, DiBP, DEHA, TPP and DEHP were found in most of the samples (table 3). In contrast, DMP was found in only one sample and TBP, DBP and BBP were not detected in any samples.

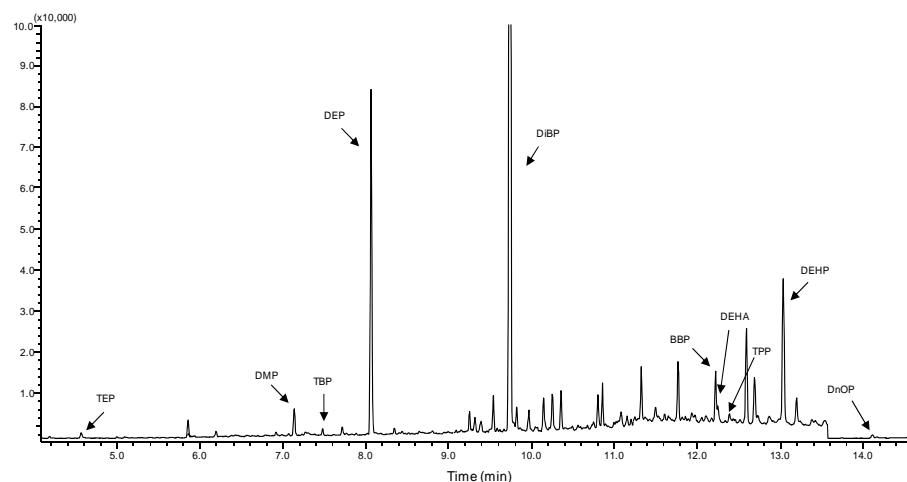
**Table 3.**

Concentrations (ng m<sup>-3</sup>) and average of phthalates esters, organophosphates and DEHA in sampling Zone 1.

Compound	M1	M2	M3	M4	M5	M6	Average
TEP	<MDL	0.68	<MDL	0.47	<MDL	<MDL	-
DMP	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	1.05	<MDL	-
TiBP	0.05	0.21	0.10	0.13	<MDL	<MDL	0.09
DEP	7.85	1.38	1.93	1.23	<MDL	1.54	2.34
TBP	<MDL	<MQL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	-
DiBP	145.76	93.53	48.14	64.23	28.09	100.74	80.08
DBP	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	-
BBP	<MDL	<MDL	<MQL	<MDL	<MDL	<MDL	-
DEHA	0.36	1.08	0.53	0.46	<MDL	<MDL	0.41
TPP	0.15	0.14	0.15	0.40	0.13	0.15	0.19
DEHP	2.60	3.79	7.56	3.19	<MQL	1.67	3.15
DnOP	0.05	0.09	0.09	0.12	0.05	0.06	0.08

The highest concentrations values of these compounds were found for DiBP, DEHP and DEP. A Total Ion

Chromatogram (TIC) corresponding to a sample (M7) in Zone 1 is shown in figure 4.



**Figure 4.** TIC GC-MS chromatogram obtained of a sample: sample M7, Zone

In Zone 2, the concentration of TEP, DMP, TiBP, DEP, DiBP, DEHA, TPP, DEHP and DnOP was identified. TBP and DBP were detected in only one and two samples detected in only one and two samples below MQL. The lowest concentration values were found for DnOP and in contrast, the highest concentration values of these compounds were found for DiBP, DEHP and DEP. The results of samples taken in Zone 2 are shown in table 4. Comparing the two zones, the concentration of these compounds DnOP and, in contrast, the highest concentration values of these compounds were found for DiBP, in Zone 2 is higher than in Zone 1. Nevertheless, there is not a significant difference

between the maximum levels of concentrations of the two zones. However, DiBP, which was usually found in concentrations below  $100 \text{ ng m}^{-3}$ , in one sample in Zone 2 was identified at a concentration of higher than  $500 \text{ ng m}^{-3}$ . The compounds found in the present study are the same found in a previous paper by *Rudel et al.* [15] who reports the presence of phthalate esters in outdoor air (consisting of  $<7 \mu\text{m}$  particulated and vapour phase) with other semivolatile endocrine disrupting compounds. The study was located in urban and rural cities in Northern, California and the authors found DEP, DiBP, DBP, BBP and DEHP at maximum concentrations of 610, 18, 32, 8.5 and

230 ng m<sup>-3</sup>, as the sum of concentrations in both phases, respectively. This fact corroborates that these compounds are the most abundant in air samples. In addition, DnOP, TEP, TiBP, TPP and

DEHA were also determined. No data about the presence of organophosphates in outdoor air samples were found in literature.

**Table 4.**

Concentrations (ng m<sup>-3</sup>) and average of phthalates esters, organophosphates and DEHA in sampling Zone 2.

Compound	M7	M8	M9	M10	Average
TEP	2.30	0.49	0.83	1.21	1.21
DMP	0.74	1.17	0.26	0.91	0.77
TiBP	0.81	0.11	0.21	0.18	0.33
DEP	2.96	0.99	2.47	1.28	1.93
TBP	<MQL	<MDL	<MDL	<MQL	-
DiBP	43.52	31.28	529.54	64.23	167.14
DBP	<MQL	<MDL	<MDL	<MDL	-
BBP	0.08	0.01	0.01	0.21	0.08
DEHA	0.92	0.43	0.29	0.46	0.53
TPP	0.26	0.18	0.19	0.40	0.26
DEHP	21.78	1.95	2.10	8.86	8.67
DnOP	0.20	0.08	0.12	0.12	0.13

#### 4. Conclusions

A method was developed by using pressurised liquid extraction and GC-MS to determine the presence of DEHA, phthalate and organophosphate esters jointly in the particulated material from Tarragona's harbour. The method developed provides a time extraction and chromatographic analysis in 30 min per sample with few experimental steps, avoiding

possible contamination in the procedure and obtaining recoveries values higher than 90% for all compounds in the samples.

The most commonly detected compounds were TEP, DMP, TiBP, DEP, DiBP, DEHA, TPP and DEHP. Concentration levels for phthalate esters were between MQL and 529.5 ng m<sup>-3</sup>, for organophosphate esters were between MQL and 2.3 ng m<sup>-3</sup> and for DEHA was between 0.3 and 1.1 ng m<sup>-3</sup>.

## Acknowledgments

The authors wish to thank the *Direcció d'Instal·lacions i Medi Ambient de l'Autoritat Portuària de Tarragona* and the *Departament d'Economia i Coneixement de la Generalitat de Catalunya* (SGR2009-223) for their cooperation and support in this study.

## References

- [1] J.B. Quintana, R. Rodil, P. López-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 1283-1293.
- [2] C. Bergh, R. Torgrip, C. Ostman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 24 (2010) 2859-2867.
- [3] M. Tsuyoshi, S. Sousuke, N. Tohru, *J. Health Sci.* 49 (2003) 72-75.
- [4] U.S. EPA, TEACH Chemical Summary (2007).
- [5] E. Parliament, Off. J. EU L396 (2006) 1.
- [6] A. Gómez-Hens, M.P. Aguilar-Caballos, *Trends. Anal. Chem.* 22 (2003) 847-857.
- [7] J.B. Quintana, R. Rodil, T. Reemtsma, M. García-López, I. Rodríguez, *Trends. Anal. Chem.* 27 (2008) 904-915.
- [8] A. Peñalver, E. Pocurull, F. Borrull, R.M. Marcé, J. Chromatogr. A 872 (2000) 191-201.
- [9] A. Bacaloni, C. Cavaliere, P. Foglia, M. Nazzari, R. Samperi, A. Lagana, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21 (2007) 1123-1130.
- [10] C.J. Weschler, T. Salthammer, H. Fromme, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 1449-1460.
- [11] M. Abb, T. Heinrich, E. Sorkau, W. Lorenz, *Environ. Int.* 35 (2009) 965-970.
- [12] C. García-Jares, J. Regueiro, R. Barro, T. Dagnac, M. Llompарт, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 567-597.
- [13] H.M. Hwang, E.K. Park, T.M. Young, B.D. Hammock, *Sci. Total Environ.* 404 (2008) 26-35.
- [14] G. Latini, *Clin. Chim. Acta.* 361 (2005) 20-29.
- [15] R.A. Rudel, R.E. Dodson, L.J. Perovich, R. Morello-Frosch, D.E. Camann, M.M. Zuniga, A.Y. Yau, A.C. Just, J.G. Brody, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6583-6590.
- [16] T. Reemtsma, J.B. Quintana, R. Rodil, M. Garcia-Lopez, I. Rodriguez, *Trends. Anal. Chem.* 27 (2008) 727-737.
- [17] A. Sjodin, H. Carlsson, K. Thuresson, S. Sjolín, A. Bergman, C. Ostman, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 448-454.

- [18] J. Ueyama, M. Kamijima, T. Kondo, K. Takagi, E. Shibata, T. Hasegawa, S. Wakusawa, T. Taki, M. Gotoh, I. Saito, J. Chromatogr. B 878 (2010) 1257-1263.
- [19] K.C. Ting, M. Gill, O. Garbin, J. AOAC Int. 92 (2009) 951-958.
- [20] A. Sannino, J. AOAC Int. 93 (2010) 315-322.
- [21] L. Brossa, R.M. Marcé, F. Borrell, E. Pocurull, J. Chromatogr. A 963 (2002) 287-294.
- [22] H.W. Chung, W.H. Ding, Anal. Bioanal. Chem. 395 (2009) 2325-2334.
- [23] E. Cortazar, L. Bartolomé, A. Delgado, N. Etxebarria, L.A. Fernández, A. Usobiaga, O. Zuloaga, Anal. Chim. Acta. 534 (2005) 247-254.
- [24] S.C. Rastogi, Chromatographia 47 (1998) 724-726.
- [25] A.M. Reid, C.A. Brougham, A.M. Fogarty, J.J. Roche, Anal. Chim. Acta 634 (2009) 197-204.

***3.4.2. Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method to determine phthalate and organophosphate esters from air samples***



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

## THERMAL DESORPTION-GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY METHOD TO DETERMINE PHTHALATE AND ORGANOPHOSPHATE ESTERS FROM AIR SAMPLES

**Mireia Aragón, Francesc Borrull, Rosa Maria Marcé**

Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Facultat de Química.  
Universitat Rovira i Virgili. Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

---

### Abstract

A method based on thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) has been developed to determine four organophosphate esters, seven phthalate esters, and bis(2-ethylhexyl) adipate in the gas phase from harbour and urban air samples.

The method involves the sampling of 1.5 L of air in a Tenax TA sorbent tube followed by thermal desorption (using a Tenax TA cryogenic trap) coupled to gas chromatography-mass spectrometry. The repeatability of the method expressed as %RSD (n=3) is less than 15% and the MQLs are between 0.007  $\mu\text{g m}^{-3}$  (DMP, TBP, BBP, TPP and DnOP) and 6.7  $\mu\text{g m}^{-3}$  (DEHP).

The method was successfully applied in two areas (urban and harbour) testing two and three points in each one, respectively. Some of these compounds were found in both urban and harbour samples. Di-(2-ethylhexyl)phthalate was the most abundant compound found in both areas at concentration levels between 6.7  $\mu\text{g m}^{-3}$  and 136.4  $\mu\text{g m}^{-3}$ . This study demonstrates that thermal desorption is an efficient method for the determination of these semi-volatile compounds in the gas phase fraction of air samples.

**Keywords:** *Thermal desorption; phthalate esters; organophosphate esters; gas chromatography-mass spectrometry; gas phase; air samples.*

---

## 1. Introduction

Bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), phthalate and organophosphate esters are a group of organic compounds frequently used as additives to modify physical properties (resistance and mouldability) of some polymeric materials and they are classified as semi-volatile due to their high boiling points and their low vapour pressure. Some phthalate esters such as dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), butyl benzyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-octyl phthalate (DnOP) are widely used as plasticisers in food wrappers, toys and facial and nail cosmetic products [1,2]. Moreover, DEHA and phthalate esters are mainly used as plasticisers in polymeric materials such as cellulose esters and vinyl chloride copolymers (PVC) [3]. In contrast, organophosphate esters are typically used as flame retardants, stabilisers and plasticisers in a variety of products such as tissues and materials for construction and furniture [4-6].

Some studies from the World Health Organisation (WHO) have demonstrated that this group of plasticisers has different biologic effects in humans and animals [7]. Organophosphate esters may cause skin irritation problems and phthalate esters could affect the

mobility of human sperm and disturbing the reproduction function in humans [8]. Therefore, they are also considered as hormone disruptors [8,9], and the US Environmental Protection Agency (USEPA) has also classified BBP and DEHP as possible human carcinogens [10]. The widespread use of phthalate and organophosphate esters and increasing public concern have stimulated the study of these compounds worldwide in a variety of environmental samples, including aerosols [11], particulate matter from indoor and outdoor air [12,13], dust [3,14-16], environmental water [17,18] and even in human matrices such as urine and blood [19].

The broad application range of these compounds may result in their volatilisation spreading diffusively into the environment [20]. Due to the physical properties of these plasticisers mentioned above, they can be found in the atmosphere attached on particulate matter or in the gas phase in different environments such as offices [21], workplaces [6], private homes [22], laboratories [22], newly-built houses [23] and others.

Organophosphate and phthalate esters are determined by liquid chromatography (LC-MS) [24-26] and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) [1-5,9,17-19,27]. Nevertheless, GC-MS is the most common technique used

for the determination of both groups of compounds because this technique makes their determination easier due to their physical and chemical properties.

To analyse air samples (particulate matter and/or gas phase), different sampling strategies were reported. Sampling of particulate matter is usually done by passing a high volume of air through to the glass fibre filter which retains the particulate matter depending on the porous size of the filter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>). After collection, these filters may be extracted using pressurised liquid extraction [12], ultrasonic assisted extraction [29] and Soxhlet extraction [30], all of these with organic solvents. Moreover, some authors propose the use of thermal desorption for the analysis of filters containing particulate matter [11,13]. On the other hand, sampling techniques of gas phase from air were done passing air through to polyurethane foams (PUF) [6], SPE cartridges [3] or thermal desorption sorbent tubes [28,31]. PUF and SPE cartridges were used to determine organophosphate and phthalate esters, but thermal desorption sorbent tubes was only applied to determine phthalate esters from indoor and outdoor air samples.

Some studies about the determination of phthalate and organophosphate esters in air samples using thermal desorption have been previously reported. Ho

*et al.* [11] evaluated an in-injection port thermal desorption-gas chromatography method for non-polar organic compounds in ambient aerosols samples and demonstrated the suitability of desorption technique to determine some phthalates using a quartz fibre filter inserted into a tube. Moreover, Tienpont *et al.* [28] have also evaluated a sorptive enrichment on sorption tubes packed with 5% polydimethylsiloxane (PDMS) coated support followed by on-line GC-MS for the analysis of phthalates in gas phase.

Some phthalates are ubiquitous compounds present in common laboratory equipment and then [14], to minimise contamination problems related to sample treatment, thermal desorption is a good option when these compounds are studied in air samples. This technique is environmentally friendly (organic solvent-free), rapid and simple to run, no dilution of the sample with a high desorption efficiency and it operates with an on-line process coupled to GC system. In recent years, a number of studies have demonstrated that this technique is very suitable for determining volatile compounds. However, this technique may also be useful for the determination of semi-volatile compounds because it is more sensitive than others techniques based on liquid desorption [32,33]. Thermal

desorption application is limited depending on the compounds studied because in some cases, when the compounds studied do not have low vapour pressures or thermal stability it can not be applied. Moreover, its does not allow a repetition of the analysis because TD is a destructive technique.

The presence of some organophosphate esters in particulate matter samples from indoor air collected on glass fibre filter was studied by Sanchez *et al.* [22] and Björklund *et al.* [21], being TPP and TEP the most frequently compounds determined at concentration levels between 0.494 ng m<sup>-3</sup> and 35.3 ng m<sup>-3</sup> [22] and between <LOD and 10 ng m<sup>-3</sup> [21], respectively. Other studies have also reported the presence of some phthalates [12,23,27] and organophosphate esters [12,23] in indoor and outdoor air samples using glass fibre filters. The concentrations found in these studies show that the most abundant compounds were found in indoor air at maximum concentration levels of 2,500 ng m<sup>-3</sup> (DEP), 1,700 ng m<sup>-3</sup> (DiBP) and 1,046 ng m<sup>-3</sup> (DEHP). Moreover, phthalate esters were determined in particulate matter from indoor air in a semi-volatile multiresidue method based on thermal desorption of sampling glass fibre filter [13]. In this study, the highest concentration

levels were for DiBP (115 ng m<sup>-3</sup>) and DEHP (113 ng m<sup>-3</sup>).

Sjödin *et al.* [6] and García-Jares *et al.* [14] reported the analysis of some phthalate and organophosphate esters associated to the particles in gas phase from indoor air using polyurethane foams (PUF). These studies show that one of the major organophosphate ester found was TPP at concentration values between 12 ng m<sup>-3</sup> and 40 ng m<sup>-3</sup>. Bergh *et al.* [3] and Toda *et al.* [34] studied both group of compounds in indoor air using SPE cartridges. Tri(2-chloroisopropyl) phosphate (TCiPP) (172 ng m<sup>-3</sup>) and TBP (320 ng m<sup>-3</sup>) were the compounds found at maximum concentration levels in each study, respectively. On the other hand, DBP was the most relevant phthalate ester found in both studies at concentration levels up to 780 ng m<sup>-3</sup>. In addition, the presence of some phthalate esters was studied in gas phase from air [28,31]. Depending on the environment studied, the concentration values were from non detectable concentration in rural area to thousand ng m<sup>-3</sup> (DiBP and DEHP) in a laboratory or parking areas. Moreover, organophosphate esters have also been detected in snow and it has been suggested that these compounds are subject to long-range air transport [35]. Due to the fact that the occurrence of these compounds in particulate matter from indoor and outdoor air

places [3,12,13] and the possibility of determining these kind of pollutants in gas phase supported by previous studies mentioned above, the aim of the present paper is to develop an analytical method to determine the presence of bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) and phthalate and organophosphate esters in gas-phase air samples from a harbour and urban areas by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry and to demonstrate the applicability of TD-GC-MS for the determination of semivolatile compounds. This is the first time that organophosphate esters have been determined in gas phase from outdoor air samples by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS).

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

The standards used were bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), benzyl butyl phthalate (BBP), dibutyl phthalate (DBP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), diethyl phthalate (DEP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), dimethyl phthalate (DMP), di-n-octyl phthalate (DnOP), tributyl phosphate (TBP), triethyl phosphate (TEP), tri-iso-butyl phosphate (TiBP) and triphenyl phosphate (TPP) purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). Chemical structures of

target compounds are shown in table 1. Each compound was dissolved in ethyl acetate (GC grade with >99% purity, supplied by Prolabo VWR, Llinars del Vallès, Spain) at a concentration of 1,000 mg L<sup>-1</sup>. A mixed solution of 10 mg L<sup>-1</sup> was prepared freshly with ethyl acetate. All solutions were stored in the freezer at 4 °C.

Helium gas with 99.999% purity (Carbueros Metálicos, Barcelona, Spain) was used for the chromatographic analysis.

### 2.2. Sorbent tubes and trap

Two kinds of stainless steel tubes (Markes International Limited, Llantrisant, UK, length 9 cm x 6.35 mm o.d. x 5 mm i.d.) containing a sorbent bed of Tenax TA and multisorbent bed Tenax/Carbograph 1TD of about 350 mg were tested.

These cartridges were respectively used in combination with two kinds of cryogenic traps (also from Markes): a Tenax trap (filled with Tenax TA) and a general purpose hydrophobic trap (filled with Tenax TA and Carbograph 1TD).

Sampling tubes were cleaned before and after each use with 99.999% pure nitrogen gas at a flow of 100 mL min<sup>-1</sup> at 335 °C, for 30 minutes, in line with the supplier's recommendations.

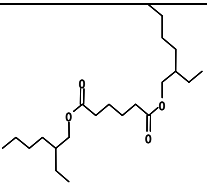
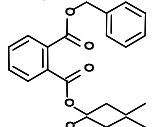
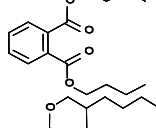
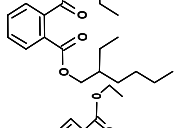
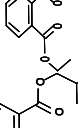
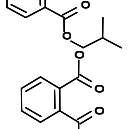
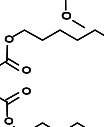
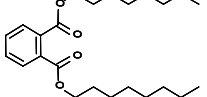
The clean tubes were capped with ¼ inch brass long-term storage caps with ¼ inch combined PTFE

ferrules, stored in hermetically sealable glass jars in order to

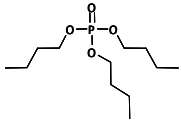
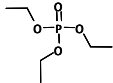
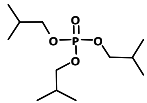
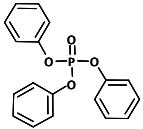
prevent any ambient contamination.

**Table 1.**

Chemical structures and boiling points of target DEHA, phthalate and organophosphate esters.

Compound	B.p. (°C)	Molecular structure	CAS N°
Bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA)	417		103-23-1
Benzyl butyl phthalate (BBP)	370		85-68-7
Dibutyl phthalate (DBP)	340		84-74-2
Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	386		117-81-7
Diethyl phthalate (DEP)	298		84-66-2
Di-iso-butyl phthalate (DiBP)	327		84-69-5
Dimethyl phthalate (DMP)	282		131-11-3
Di-n-octyl phthalate (DnOP)	380		117-40-0

**Table 1 Cont.**

Compound	B.p. (°C)	Molecular structure	CAS N°
Tributyl phosphate (TBP)	280		126-73-8
Triethyl phosphate (TEP)	215		78-40-0
Tri-iso-butyl phosphate (TiBP)	205		126-71-6
Triphenyl phosphate (TPP)	370		115-86-6

### 2.3. Sampling

The samples were collected using an air sampling pump (SKC, Eighty Four, USA) which pumped air samples through preconditioned tubes (Tenax TA) at a flow rate of 100 mL min<sup>-1</sup> for 15 minutes, with a total volume of pumped air of 1.5 L. The pump was calibrated using a DFC-HR digital flow meter (Altech, Deerfield, USA) before and after each sampling.

Urban and harbour areas were studied. Two and three sampling points were tested in urban and harbour areas, respectively, in order to study the presence of these compounds in each one. Figure 1 shows a map of Tarragona in which

the sampling points in the different areas are marked.

After sampling, the tubes were transported in a glass jar, capped with the caps and analysed the same day or kept in the refrigerator during storage and analysed the day after sampling.

### 2.4. Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry analysis

Desorption of the analytes retained on the sorbent tubes was carried out in a Unity Thermal Desorption system connected to an Ultra A automatic sampler (both from Markes International Limited, Llantrisant, UK).





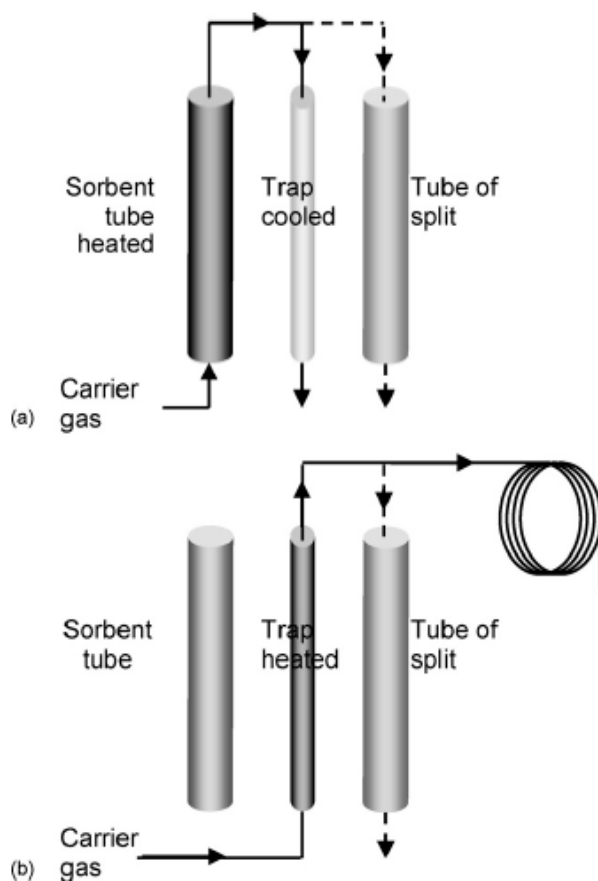
Figure 1. Harbour and urban area and sampling points of Tarragona.

Previous to tube desorption, 1 minute of pre-purge at room temperature was applied to the system. Next, the sorbent tube was heated to 320 °C for 10 minutes, using helium as the carrier gas at 50 mL min<sup>-1</sup> in splitless mode to desorb the analytes and focus them into a cold trap (packed with Tenax TA) which was kept at 0 °C. Afterwards, desorption trap was heated to 320 °C for 5 minutes with a split of 5 mL min<sup>-1</sup>. A scheme of the experimental procedure may be seen in figure 2. Separation and detection were performed with a 7890A gas chromatograph and 5975C inert mass spectrometer (Agilent Techno-

logies, Palo Alto, USA) using a Zebtron ZB-5 (5 % phenyl-50% dimethylpolysiloxane) capillary column (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm, provided by Phenomenex, Le Pecq Cedex, France). This kind of column allows the determination of semi-volatile compounds with non-polar properties and it has high stability and lower column bleeds. Pure helium gas (99.999 % purity) was used as the carrier at a flow rate of 1.5 mL min<sup>-1</sup>. The oven temperature program began at 60 °C and it was increased to 220 °C at 20 °C min<sup>-1</sup> and kept at that temperature for 30 min. The GC-MS interface was set at 280 °C and the inlet was set at 250

°C. The MS detection was in selective ion monitoring operating mode (SIM) at an electron impact energy of 70 eV. Two or three mass fragments were selected for each compound. The most intense ion

was used for quantification and the other ions were used to confirm the presence of the compounds. The quantitative and qualitative ions and their relative ratio are shown in table 2.



**Figure 2.** A scheme of the experimental desorption system.(a) in the tube desorption mode and (b) in the trap desorption mode.

### 3. Results and discussion

The chromatographic conditions were adapted from a previous paper [12] in which these compounds were

determined in particulate matter from air samples.

### 3.1. Method optimisation

For the thermal desorption, two kinds of sorbent tubes (Tenax TA and Tenax TA/Carbograph 1TD) and two cryogenic traps (Tenax TA and a general purpose hydrophobic trap, filled with Tenax TA and Carbograph 1TD) were tested. Sampling tubes were loaded with 1  $\mu\text{L}$  of standard mix solution containing 10 ng of each studied compound by a calibration Solution Loading Rig (Markes International Limited, Llantrisant, UK) with a conventional GC syringe and purged for 5 minutes with 99.999% pure helium at flow rate of 100  $\text{mL min}^{-1}$  (Carbueros Metálicos, Tarragona, Spain) to evaporate the solvent. Initial thermal desorption conditions applied were: tube desorption time: 10 minutes; tube desorption temperature: 320  $^{\circ}\text{C}$ ; desorption flow: 30  $\text{mL min}^{-1}$  in splitless mode; cold trap: 0  $^{\circ}\text{C}$ ; heating trap: 320  $^{\circ}\text{C}$ ; trap desorption time: 5 minutes; split during desorption trap: 5  $\text{mL min}^{-1}$ . Comparing both desorption tubes and traps mentioned before, the results showed that these compounds were not desorbed when Tenax TA/Carbograph 1TD was used as the sorbent tube because of the high retention of these compounds in the aforementioned sorbent. Tenax/TA Carbograph 1TD is a kind of multi-bed adsorption tube (enrichment

with two different kinds of sorbents) and it is specifically prepared to accommodate a wide range of organic compounds with different volatilities or polarities, such as in the case of the VOCs [32,36].

In contrast, all of the compounds were desorbed when Tenax TA was chosen as the sorbent tube and trap. Thus, a single-bed sorbent such as Tenax TA, may be better for the adsorption/desorption of semi-volatile compounds ranging low polarities and boiling points lower than 350  $^{\circ}\text{C}$ , such as the compounds under study [37]. For this reason, Tenax TA was chosen for further optimisation of the thermal desorption method.

Thermal desorption parameters to optimise were tube desorption time and tube desorption flow. Other parameters, such as tube and trap desorption temperature, were applied according to the maximum recommended by the supplier, due to the semi-volatile nature of these compounds (high boiling ranges,  $>250$   $^{\circ}\text{C}$  and low vapour pressures). Based on previous experience [38] and previous studies [39], in which semi-volatile compounds had been determined, the cold trap was fixed at 0  $^{\circ}\text{C}$ . Moreover, to avoid trap and column contamination and extend their lifetimes, a split ratio during trap desorption is highly recommended. For this reason, a split flow of 5  $\text{mL min}^{-1}$  was applied based on previous experience

[32,40] in order to ensure total desorption without decreasing sensitivity.

Firstly, different times (5, 10 and 15 minutes) during tube desorption were tested and the other parameters were as stated above. The best responses of target compounds were obtained when 10 and 15 minutes were applied. In contrast, desorption time of 5 minutes was not enough to ensure a complete desorption, because the response of target compounds was lower. Since there was no difference between the responses obtained when 10 or 15 minutes were applied, 10 minutes was chosen for further experiments in order to optimise a shorter time during tube desorption.

The tube desorption flow was tested at 30, 50 and 100 mL min<sup>-1</sup> in splitless mode. Small differences were observed between the flow rates tested, and the flow rate of 50 mL min<sup>-1</sup> provided slightly better responses of target compounds than 30 mL min<sup>-1</sup>. Therefore, a flow rate of 50 mL min<sup>-1</sup> was chosen as optimal to ensure the maximum desorption of these compounds.

Previous sample volume study, ten cleaned and non-spiked Tenax TA desorption tubes were analysed to evaluate the presence of these compounds in the tubes. The results confirmed the presence of DEP, DiBP, DBP and DEHP into the sorbents at low pg levels. Therefore,

a preliminary study of blank sorbent tubes was done to evaluate the influence in the method performance. It is explained in section 3.2.

Sample volume was fixed to ensure that no analytes had broken through the sorbent bed during sampling. Two sorbent tubes of Tenax TA were connected in serie to retain the analytes eluted from the front to the back sorbent tube. One of the areas studied in the present study was tested during periods of 15, 30 and 45 minutes at a sampling rate of 100 mL min<sup>-1</sup>. Some compounds such as BBP, DEHA and TPP appeared in the second tube at the higher sampling volumes (3 and 4.5 L of air). In contrast, when a period of sampling time of 15 min was used, these compounds did not appear in the second tube. For this reason, a period of sampling was fixed at 15 minutes collecting 1.5 L of air.

A carry-over experiment was checked under the optimised desorption conditions by performing a second desorption of a sorption tube spiked at 10 ng. The responses obtained in the second desorption were lower than 5%. Consequently, the optimised desorption conditions were chosen as the best option.

**Table 2.** Target compounds, in chromatographic elution order, their retention times ( $t_R$ ), quantifier and qualifier ions, method detection (MDL) and quantification limit (MQL) (expressed in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), repeatability (expressed as relative standard deviation (%RSD,  $n=3$ )).

Compound	$t_R$ (min)	Quantifier ion	Qualifier ions	MDL ( $\text{ng m}^{-3}$ )	MQL ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Repeatability (% RSD, $n=3$ )
TEP	4.27	99	126 (70) 155 (50)	0.007	0.03	0.02
DMP	6.63	163	77 (35) 194 (10)	0.003	0.007	8.1
TiBP	6.95	99	155 (10)	0.007	0.03	5.3
DEP	7.49	149	177 (30)	0.7	3.3	0.3
TBP	7.74	99	155 (15)	0.003	0.007	14.9
DtBP	9.18	149	57 (45) 223 (10)	0.3	0.7	13.4
DBP	9.95	149	223 (6)	0.07	0.3	7.5
BBP	16.17	149	91 (90) 206 (25)	0.003	0.007	11.4
DEHA	17.40	129	57 (45) 147 (12)	0.03	0.07	2.3
TPP	17.63	326	77 (75)	0.003	0.007	3.0
DEHP	23.11	149	57 (50) 167 (30)	3.3	6.7	8.5
DnOP	34.85	149	279 (13) 57 (48)	0.003	0.007	15.8

### 3.2. Method validation

An external calibration method was used for the quantification of target analytes in which 1  $\mu\text{L}$  of the corresponding standard solutions was loaded into the cartridges, as mentioned in section 3.1 and the tube was then immediately desorbed. Different levels of standard solutions were prepared in ethyl acetate and they were freshly prepared at the moment of calibration.

In order to validate the method, the linear range, limits of detection (LODs) and quantification (LOQs), method detection (MDLs) and quantification (MQLs) limits and repeatability (expressed as relative standard deviation) for studied compounds were determined.

Eight calibration levels were used by loading sampling tubes at amounts between LOQ to 50 ng, corresponding to MQL and 33.3  $\mu\text{g m}^{-3}$  calculated for a sample volume of 1.5 L, except for DEHP which was ranged up to 200 ng (133.3  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), in ten calibration levels, due to the higher concentration in the samples. Some phthalate and organophosphate esters may be present in sorbent and trap beds and also in TD-GC system as plasticiser components of the some parts of the instrument at low levels. This fact may be a highly impact in detection and quantification limits measured for these compounds. To correct

them and to obtain accurate measurements, ten cleaned and non-spiked Tenax TA sorbent tubes were analysed to estimate the average background concentration found for DEP, DiBP, DBP and DEHP compounds which appear in blank chromatograms for aforementioned sorbent tubes. Then, spiked tubes at different concentration levels were analysed to find detection and quantification limits by two means. For the compounds which do not appear in sorbent blank tubes, their LODs corresponding at the concentration that generate a response three times the standard deviation of the noise signal and ranged between 0.005 ng (DMP, TBP, BBP, TPP and DnOP) and 0.05 ng (DEHA). For the compounds which appear in sorbent blank tubes, their LODs corresponding at three times standard deviation of the blank signal. This approach resulting in relatively higher values for their LODs but is necessary to discriminate between system inherent contamination and the compound amount into air samples. LOQs were the lowest point of calibration curve for all compounds and ranged between 0.01 ng (DMP, TBP, BBP, TPP and DnOP) and 10 ng (DEHP). Linear ranges were from LOQ to 50 ng for all compounds, except for DEHP (200 ng).

MDLs and MQLs were calculated from LOQs and LODs taking into

account the air volume passed through the sorbent (1.5 L) and they are showed in table 2. Thus, MDLs were from  $0.003 \mu\text{g m}^{-3}$  (DMP, TBP, BBP, TPP and DnOP) to  $3.3 \mu\text{g m}^{-3}$  (DEHP) and MQLs were from  $0.007 \mu\text{g m}^{-3}$  (DMP, TBP, BBP, TPP and DnOP) to  $6.7 \mu\text{g m}^{-3}$  (DEHP).

Repeatability of TD-GC-MS method was evaluated by analysing 10 ng of mixed standard solution in triplicate within the same day and the relative standard deviations were calculated for all compounds (see table 2). The method showed good precision for most of the compounds, with %RSD ( $n=3$ ) values less than 15 %.

### 3.3. Analysis of samples

For this study, a total of twenty samples were taken in five locations of Tarragona, divided between two areas (urban and harbour), and on four different days. Point 1 of the sampling urban area corresponds to the old town (pedestrian area) and Point 2 corresponds to the city traffic centre. The others three points correspond to Tarragona's harbour area, one near the city (Point 3), another in a ship loading and unloading area (Point 4) and a point near chemical industries (Point 5).

Table 3 shows the minimum and maximum concentration of each compound found in each area. DEHP was the most abundant compound found with concen-

tration values up to  $136.4 \mu\text{g m}^{-3}$ , while DMP, TBP, DiBP, DBP, DEHA, TPP and DnOP were also determined in the analysed samples with concentration values between MQL and  $0.35 \mu\text{g m}^{-3}$ . TEP, TiBP, DEP and DBP were not detected in any of the analysed samples.

Comparing the two areas, DMP was only found in the urban area and TBP and DiBP were only found in harbour area, probably due to the fact of the daily activity by the chemical industries located near the harbour. Nevertheless, no more differences between two areas were found.

In urban area (Point 1), the lowest and maximum concentration levels were  $0.03 \mu\text{g m}^{-3}$  (DMP) and  $114.54 \mu\text{g m}^{-3}$  (DEHP), respectively. Moreover, BBP, DEHA, TPP and DnOP were also determined in urban area at maximum concentration levels of  $0.05 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0.21 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0.15 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectively.

On the other hand, TBP at concentration value of  $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$  and DEHP at concentration level of  $136.42 \mu\text{g m}^{-3}$ , were the lowest and maximum concentration values found in harbour area, respectively. Nevertheless, TBP, BBP, DEHA, TPP and DnOP were also found in harbour area at maximum concentration levels of  $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0.03 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0.02 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $0.35 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectively.

**Table 3.**

Target compounds found at urban and harbour points, minimum and maximum levels ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Compound	Urban samples			Harbour samples		
	Min. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Max. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Freq. (n=8, %)	Min. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Max. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Freq. (n=12, %)
DMP	<MDL	0.03	25	<MDL	<MDL	0
TBP	<MDL	<MDL	0	<MDL	0.01	8.3
DiBP	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MQL	8.3
BBP	<MQL	0.05	100	<MQL	0.03	91.7
DEHA	<MQL	0.21	50	<MQL	0.20	100
TPP	<MDL	0.15	25	<MQL	0.02	8.3
DEHP	<MQL	114.	100	<MQL	136.4	100
DnOP	0.08	0.40	87.5	0.06	0.35	83.3

Figure 3 shows an extract ion chromatogram (EIC) of a sample taken in Point 1 of the harbour area. In a previous paper [12], in which these compounds were studied in particulate matter in the same harbour area, all of them, except DBP, were determined. DiBP and DEP were the most abundant compounds in particulate matter in contrast to the gas phase in which DEP was not detected in any sample and DiBP was not frequently detected. DEHP was the most abundant compound found in both, gas phase and particulate matter. The higher concentration in particulate matter could be explained by the more affinity of phthalate and organophosphate esters to be attached in particulate matter, due to the semivolatile properties of these compounds.

Moreover, Tienpont *et al.* [28] determined some phthalate esters from indoor and outdoor air samples. The results of this study show that these compounds were frequently determined (DMP, DEP, DiBP, DBP, BBP and DEHP) in indoor air samples at concentrations between  $2 \text{ ng m}^{-3}$  (BBP) and  $1046 \text{ ng m}^{-3}$  (DEHP), and not in outdoor air samples in which only DiBP and DBP were determined at  $6 \text{ ng m}^{-3}$  and  $4 \text{ ng m}^{-3}$ , respectively. The results of this study and in the present paper, confirms the presence of some phthalates in outdoor environments but at low concentration levels, except for DEHP.



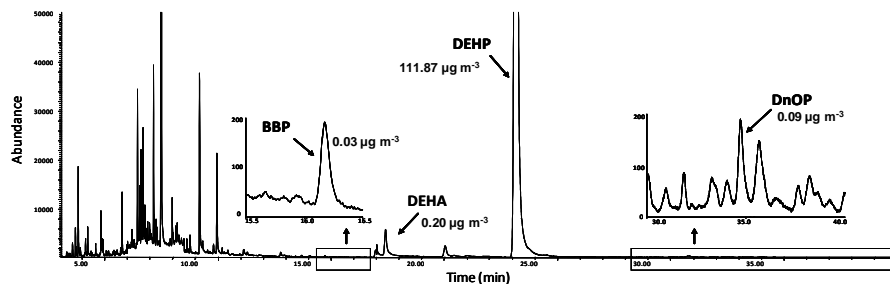


Figure 3. TIC GC-MS chromatogram obtained of a sample. Harbour area (Point 1).

#### 4. Conclusions

Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) method was successfully developed to determine DEHA and phthalate and organophosphate esters in the gas phase. This method avoids the risk of contamination due to a minimal numbers of steps during the experimental process. The method showed good linearity, repeatability and method detection and quantification limits. Applying this optimised method, some of these compounds were found in the samples, being DEHP the most abundant. No significant differences were found between the concentrations levels found in the urban and harbour area. The prominence of these compounds ensures that they are found everywhere due to their characteristics and continued daily use. The presence of these group of compounds found in different areas (urban and harbour) and their probably effects on human and

animal health, confirms the importance of their determination in air samples.

#### Acknowledgments

The authors wish to thank the *Direcció d'Instal·lacions i Medi Ambient de l'Autoritat Portuària de Tarragona* and the *Departament d'Economia i Coneixement de la Generalitat de Catalunya (SGR2009-223)* for their cooperation and support in this study.

#### References

- [1] K.C. Ting, M. Gill, O. Garbin, J. AOAC Int. 92 (2009) 951.
- [2] A. Sannino, J. AOAC Int. 93 (2010) 315.
- [3] C. Bergh, R. Torgrip, C. Ostman, Rapid Commun. Mass Spectrom. 24 (2010) 2859.

- [4] J.B. Quintana, R. Rodil, P. López-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 1283.
- [5] H.W. Chung, W.H. Ding, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 2325.
- [6] A. Sjödin, H.a. Carlsson, K. Thuresson, S. Sjölin, Å. Bergman, C. Östman, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2000) 448.
- [7] J. Doull, R. Cattley, C. Elcombe, B.G. Lake, J. Swenberg, C. Wilkinson, G. Williams, M. Van Gemert, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 29 (1999) 327.
- [8] G. Latini, *Clin. Chim. Acta* 361 (2005) 20.
- [9] M. Tsuyoshi, S. Sousuke, N. Tohru, *J. Health Sci.* 49 (2003) 72.
- [10] U.S. EPA, TEACH Chemical Summary (2007).
- [11] S.S.H. Ho, J.Z. Yu, J.C. Chow, B. Zielinska, J.G. Watson, E.H.L. Sit, J.J. Schauer, *J. Chromatogr. A* 1200 (2008) 217.
- [12] M. Aragón, R.M. Marcé, F. Borrull, *Talanta* 101 (2012) 473.
- [13] F. Mercier, P. Glorennec, O. Blanchard, B. Le Bot, *J. Chromatogr. A* 1254 (2012) 107.
- [14] C. García-Jares, J. Regueiro, R. Barro, T. Dagnac, M. Llompart, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 567.
- [15] H.M. Hwang, E.K. Park, T.M. Young, B.D. Hammock, *Sci. Total Environ.* 404 (2008) 26.
- [16] C. Bergh, R. Torgrip, G. Emenius, C. Östman, *Indoor Air* 21 (2011) 67.
- [17] A. Peñalver, E. Pocurull, F. Borrull, R.M. Marcé, *J. Chromatogr. A* 872 (2000) 191.
- [18] L. Brossa, R.M. Marce, F. Borrull, E. Pocurull, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 287.
- [19] J. Ueyama, M. Kamijima, T. Kondo, K. Takagi, E. Shibata, T. Hasegawa, S. Wakusawa, T. Taki, M. Gotoh, I. Saito, *J. Chromatogr. B* 878 (2010) 1257.
- [20] Z.Y. Xie, R. Ebinghaus, *Anal. Chim. Acta* 610 (2008) 156.
- [21] J. Björklund, S. Isetun, U. Nilsson, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18 (2004) 3079.
- [22] C. Sánchez, M. Ericsson, H. Carlsson, A. Colmsjo, *J. Chromatogr. A* 993 (2003) 103.
- [23] A.O. I. Saito, H. Seto, S. Uehara, *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Laboratory of Public Health* 52 (2001) 201.
- [24] A. Bacaloni, C. Cavaliere, P. Foglia, M. Nazzari, R. Samperi, A. Lagana, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21 (2007) 1123.

- [25] A.M. Reid, C.A. Brougham, A.M. Fogarty, J.J. Roche, *Anal. Chim. Acta* 634 (2009) 197.
- [26] E. Cortazar, L. Bartolomé, A. Delgado, N. Etxebarría, L.A. Fernández, A. Usobiaga, O. Zuloaga, *Anal. Chim. Acta* 534 (2005) 247.
- [27] R.A. Rudel, R.E. Dodson, L.J. Perovich, R. Morello-Frosch, D.E. Camann, M.M. Zuniga, A.Y. Yau, A.C. Just, J.G. Brody, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6583.
- [28] B. Tienpont, F. David, P. Sandra, F. Vanwalleghem, J. Microcolumn Sep. 12 (2000) 194.
- [29] K.E. Rakkestad, C.J. Dye, K.E. Yttri, J.A. Holme, J.K. Hongslo, P.E. Schwarze, R. Becher, J. *Environ. Monit.* 9 (2007) 1419.
- [30] J.B. Quintana, R. Rodil, T. Reemtsma, M. García-López, I. Rodríguez, *Trends. Anal. Chem.* 27 (2008) 904.
- [31] Y. Kang, W. Den, H. Bai, F.-H. Ko, J. *Chromatogr. A* 1070 (2005) 137.
- [32] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, *Talanta* 72 (2007) 941.
- [33] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, *Environ. Monit. Assess.* 161 (2010) 389.
- [34] H. Toda, K. Sako, Y. Yagome, T. Nakamura, *Anal. Chim. Acta* 519 (2004) 213.
- [35] A. Marklund, B. Andersson, P. Haglund, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3555.
- [36] Y.-H. Kim, K.-H. Kim, *Anal. Chem.* 84 (2012) 4126.
- [37] E. Matisová, S. Škrabáková, J. *Chromatogr. A* 707 (1995) 145.
- [38] N. Ramírez, R. M. Marcé, F. Borrull, J. *Chromatogr. A* 1218 (2011) 156.
- [39] E.J. Poziomek, G.A. Eiceman, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1313.
- [40] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, *Talanta* 82 (2010) 719.

### **3.4.3. Discussió de resultats**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

En aquest apartat s'han presentat dos mètodes analítics per a la determinació dels ftalatats, l'adipat i els organofosfats a la fracció particulada ( $PM_{10}$ ) i a la fracció gasosa de l'aire. Tenint en compte les característiques dels compostos a estudiar, i per tant, les seves propietats físicoquímiques, s'han pogut determinar els dos grups de compostos en ambdues fraccions atmosfèriques.

Com ja és conegut, els compostos semivolàtils adherits a les partícules en suspensió poden ser extrets emprant un solvent orgànic adequat que permeti extraure els compostos de forma eficient, sense provocar problemes addicionals de contaminació o interferències. Per tant, tenint en compte els estudis previs [1] que s'han dut a terme respecte a la determinació d'aquests grups de compostos i els possibles problemes de contaminació que es presenten, s'ha escollit el PLE com a tècnica d'extracció en mostres de filtres. Tot i que diversos estudis demostren la possibilitat d'extraure aquests compostos per mitjà de l'extracció assistida amb microones (MAE) [2,3], l'extracció assistida amb ultrasons (USAE) [4], entre d'altres. El PLE, com ja s'ha esmentat prèviament, és una tècnica ràpida i eficient que requereix menors volums de solvent orgànic, en comparació amb el MAE, per exemple. Quintana et al. [5] per exemple, van determinar diversos organofosfats en mostres d'aire (fracció particulada) per mitjà d'una extracció amb líquids pressuritzats dels filtres amb mostra, obtenint valors de recuperació superiors al 65 % per a la majoria dels compostos. Però en altres casos, en l'estudi de diversos organofosfats en mostres d'aire (fracció particulada o bé fracció gasosa), s'ha aplicat la microextracció en fase sòlida (SPME) [6] o bé l'extracció en fase sòlida (SPE) [7] amb valors de recuperació superiors al 80 %.

Tanmateix, el PLE ha demostrat ser una tècnica d'extracció útil i eficaç en l'extracció dels ftalatats, l'adipat i els organofosfats procedents de la fracció particulada ( $PM_{10}$ ) de l'aire. Emprant l'acetat d'etil i el diclorometà (50:50) com a solvents d'extracció, s'han aconseguit arribar a valors de recuperació >90% per a tots els compostos determinats.

Cal destacar que l'estudi d'aquests grups de contaminants atmosfèrics a l'aire (fracció gasosa) és escàs, essent en el cas dels organofosfats, el primer mètode desenvolupat per a determinar-los a la fracció gasosa de l'aire per mitjà de la tècnica de la desorció tèrmica. Així doncs, en el segon estudi, tot i que la desorció tèrmica és una tècnica emprada per a compostos amb menor punts d'ebullició i per tant més volàtils, diversos autors han demostrat que aquesta pot ser

emprada també per a la determinació de compostos semivolàtils [8,9]. Tenint en compte els avantatges que presenta la desorció tèrmica (menors problemes de contaminació de la mostra, no s'empren solvents orgànics, etc), cal tenir present que quan es determinen compostos semivolàtils poden produir-se problemes d'efecte memòria al sistema de desorció, efectes de condensació, entre d'altres [10].

Cal destacar doncs, que en ambdós estudis desenvolupats, s'ha avaluat la presència de blancs als filtres sense mostra i al sistema de desorció tèrmica. Els resultats obtinguts han confirmat la presència d'alguns ftalats als filtres de fibra de quars (QFFs) i als tubs de Tenax TA, entre els quals el DEHP ha estat un dels compostos trobats amb major freqüència. No obstant, les concentracions de blancs trobades s'han tingut en compte en els resultats finals.

En tots dos estudis, l'anàlisi de les mostres i per tant la determinació dels compostos s'ha dut a terme per cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (GC-MS).

Pel que fa al mètode d'anàlisi emprat (GC-MS), es pot observar que ha estat prou sensible per a la determinació dels dos grups de contaminants orgànics en ambdós mètodes, ja que tot i la presència de determinats blancs als filtres de fibra de quars (QFFs) i al sistema de desorció tèrmica, s'ha pogut arribar a límits de detecció dels 0,004 ng/m<sup>3</sup> (TPP i DnOP) i de 0,003 µg/m<sup>3</sup> (DMP, TBP, BBP, TPP i DnOP). La validació del mètode analític per aquells compostos que han presentat blancs al sistema, s'ha dut a terme tenint en compte els valors de concentració d'aquests en el moment de dur a terme la recta de calibratge i per tant, la linealitat dels compostos. No obstant, els mètodes analítics emprats han presentat bona linealitat i repetibilitat en els dos estudis.

Tenint en compte els valors de concentració obtinguts pel que fa als ftalats i organofosfats a la fracció particulada de l'aire a les dues zones mostrejades del Port de Tarragona, s'ha trobat que el DiBP i el DEHP han estat els compostos determinats a majors valors de concentració, arribant als 529 ng/m<sup>3</sup> i 22 ng/m<sup>3</sup>, respectivament. Tot i que es troben diversos estudis centrats en la caracterització de l'aire interior de diverses indrets [7,11], Rudel et al. [12] van estudiar la presència de determinats disruptors endocrins, també en ambients exteriors de Califòrnia. Així doncs, s'observa que el DEHP i el DEP són els ftalats que es troben amb major freqüència arribant a valors màxims de concentració entre 230

ng/m<sup>3</sup> i 610 ng/m<sup>3</sup> en ambients exteriors, d'acord amb el que es mostra en els estudis presentats.

Així doncs, d'acord amb els resultats obtinguts en ambdós estudis es pot concloure que el DEHP representa un dels ftalats que ha estat trobat a majors nivells de concentració a la fracció particulada i a la fracció gasosa de l'aire, essent els valors de concentració en aquest darrer tipus de matriu molt superiors que en el primer cas. Per altra banda, cal destacar que amb excepció del DEHP i el DnOP, els altres ftalats i organofosfats no han estat determinats en totes les mostres procedents del Port de Tarragona, contràriament al que s'ha trobat a la fracció particulada de l'aire, en la qual la majoria dels compostos estudiats han estat determinats en gairebé totes les mostres.

Prèviament, Tientpont et al. [13] van estudiar la presència d'alguns ftalats en ambients interiors i exteriors emprant la tècnica de la desorció tèrmica sobre uns adsorbent de polidimetilsiloxà (PDMS) en els quals es trobaven adsorbits els compostos de l'aire. Els resultats obtinguts mostren que els ftalats que es troben amb major freqüència són el DEHP, el DiBP i el DBP, resultats que concorden amb els estudis presentats en aquest apartat de la present Tesi Doctoral.

Recentment, Möller et al. [14] han dut a terme un estudi centrat en la determinació de diversos organofosfats a la fracció particulada de l'aire en zones polars (oceà Pacífic i Índic), realitzant el mostreig d'aire amb un captador d'alt volum col·locat en un vaixell. En aquest estudi, els valors més alts de concentració es van trobar per al tris-2-cloroetilfosfat (TCEP) arribant a valors màxims de 0,58 ng/m<sup>3</sup> o bé també, en el cas del tris(1,3-dicloro-2-isopropil) fosfat (TDCP) el qual es va determinar a valors màxims de 0,78 ng/m<sup>3</sup>. Comparant els valors obtinguts en aquest estudi amb els del primer d'aquest apartat, es pot observar que el TiBP (únic organofosfat en comú) ha estat un dels compostos que s'ha determinat en gairebé totes les mostres a nivells de concentració entre els 0,007 ng/m<sup>3</sup> i els 4,4 ng/m<sup>3</sup>, les quals tot i que el valor màxim en aquest cas ha arribat a ser quatre vegades superior en aquest estudi, es demostra que aquest organofosfat és un dels que acostuma a trobar-se amb major freqüència.

Així doncs, s'ha demostrat la presència d'altres contaminants orgànics no regulats tant a la fracció particulada (PM<sub>10</sub>) com a la fracció gasosa de l'aire,



destacant que els organofosfats no havien estat determinats anteriorment a la fracció gasosa de l'aire d'ambients exteriors.

## Bibliografia

- [1] P. Popp, P. Keil, M. Möder, A. Paschke, U. Thuss, *J. Chromatogr. A* 774 (1997) 203.
- [2] J.M. Cano, M.L. Marín, A. Sánchez, V. Hernandis, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 401.
- [3] H.W. Chung, W.H. Ding, *Anal. Bioanal. Chem* 395 (2009) 2325.
- [4] M. Tsuyoshi, S. Sousuke, N. Tohru, *J. Health Sci.* 49 (2003) 72.
- [5] J.B. Quintana, R. Rodil, P. López-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, *Anal. Bioanal. Chem* 388 (2007) 1283.
- [6] J. Tollback, S. Isetun, A. Colmsjö, U. Nilsson, *Anal. Bioanal. Chem* 396 (2010) 839.
- [7] C. Bergh, R. Torgrip, C. Ostman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 24 (2010) 2859.
- [8] N. Ramírez, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 4430.
- [9] N. Ramírez, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 6226.
- [10] C.C. Abenet, *Cancer Invest.* 25 (2007) 189.
- [11] H. Toda, K. Sako, Y. Yagome, T. Nakamura, *Anal. Chim. Acta* 519 (2004) 213.
- [12] R.A. Rudel, R.E. Dodson, L.J. Perovich, R. Morello-Frosch, D.E. Camann, M.M. Zuniga, A.Y. Yau, A.C. Just, J.G. Brody, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6583.
- [13] B. Tienpont, F. David, P. Sandra, F. Vanwalleghem, *J. Microcolumn Sep.* 12 (2000) 194.
- [14] A. Möller, R. Sturm, Z. Xie, M. Cai, J. He, R. Ebinghaus, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 3127.

### **3.5. Determinació de N-nitrosamines i nicotina**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

Com ja s'ha comentat anteriorment, les N-nitrosamines i la nicotina representen un grup de compostos orgànics, la presència dels quals comporta un greu problema per a la salut, ja que segons l'Agència de Protecció Mediambiental (USEPA) estan classificats al grup B2 com a probables compostos carcinògens i mutagènics [1].

Aquests contaminants orgànics han estat estudiats en diverses matrius com ara en llots, a la pols domèstica [2-4], en aigües residuals [5,6] i de consum [7,8] o bé en aigües de piscines [9], ja que es generen també com a subproductes de desinfecció [10], o a la fracció gasosa de l'aire [11], com en el cas del fum del tabac [12], entre d'altres [11,12].

L'objecte de l'estudi d'aquests compostos orgànics se centra en avaluar i controlar les possibles fonts d'emissió d'aquests, en aquest cas en ambients portuaris ja que la seva presència pot causar efectes nocius per a la salut. Tot i que aquests compostos segons la Directiva Europea, no es troben legislats en aire, hi ha diversos estudis a partir dels quals es demostra la presència d'aquests en el medi atmosfèric i per tant, la possibilitat de determinar-los. Molts d'aquests estudis se centren en la determinació de la nicotina i els seus derivats a l'aire procedents del fum del tabac [12-14] o darrerament a la pols domèstica [2]. Per exemple, Kim et al. [4] i Ramírez et al. [2] també van determinar la nicotina i els seus derivats juntament amb les 9 N-nitrosamines a la pols. D'acord amb el que es va demostrar en aquests treballs i degut a l'exposició a la nicotina a la qual s'està sotmès constantment, Matt et al. [15] van realitzar un estudi sobre la contaminació de la pols domèstica pel fum del tabac per tal d'avaluar l'exposició a la qual estan sotmesos els infants.

No obstant, la USEPA va establir uns nivells màxims de concentració en aigua de consum, expressats en ng/L per al seu control, ja que els estudis referents a les N-nitrosamines en mostres aquoses demostren la importància de controlar els nivells en els quals es troben per tal de prevenir els seus efectes en la salut [10,16,17]. D'aquesta manera es van establir uns nivells màxims de concentració per a la NDEA, NDBA, NPyrr i NDPhA de 0,02, 0,07, 0,600, 2 i 700 µg/L, respectivament [10,18].

Així doncs, pels efectes cancerígens i mutagènics que poden presentar aquests compostos, 9 N-nitrosamines juntament amb la nicotina han estat estudiades a

les mostres procedents del Port de Tarragona, l'estudi de les quals es mostra en aquest apartat de la present Tesi Doctoral.

Per a la seva determinació, cal tenir present que donades les característiques físicoquímiques de les N-nitrosamines, cal l'aplicació de tècniques d'anàlisi sensibles i per tant una ionització de menys intensitat, ja que es caracteritzen per ser compostos de baix pes molecular amb senyals de baixa d'intensitat a l'espectròmetre de masses. Per una banda, com s'ha esmentat anteriorment, aquests compostos orgànics acostumen a trobar-se a l'atmosfera a baixos nivells de concentració (baixos  $\text{ng/m}^3$ ), fet que implica l'ús de tècniques que permetin arribar a l'obtenció de nivells de detecció més baixos (LODs). Així doncs, la tècnica d'ionització química és una de les més emprades en la determinació d'aquest tipus de compostos, ja que permet solucionar alguns dels inconvenients que presenta la determinació d'aquests compostos nitrogenats [9]. Per altra banda, tenint en compte els bons resultats obtinguts en els mètodes anteriors on s'han analitzat filtres de  $\text{PM}_{10}$ , s'ha escollit també la PLE per a dur a terme el procés d'extracció dels compostos per a l'estudi de la fracció particulada de l'aire ( $\text{PM}_{10}$ ).

Per tal de dur a terme aquest estudi, s'han recollit mostres d'aire durant un període de 24 hores, per mitjà d'un captador d'alt volum en el qual s'han col·locat uns filtres de fibra de quars (QFFs). Posteriorment, les mostres han estat extretes per mitjà d'una extracció amb líquids pressuritzats (PLE) i analitzades per cromatografia de gasos i espectrometria de masses en tàndem, emprant la ionització química (GC-(CI)MS/MS).

Els resultats obtinguts en l'estudi han estat publicats en forma d'article científic a la revista *Talanta* 115 (2013) 896-901.

## Bibliografia

- [1] USEPA, Clean Air Act-List of 189 Hazardous Air Pollutants, 1994, <http://www.epa.gov/ttnatw01/orig189.html>, (consultat a Juliol de 2013).
- [2] N. Ramírez, M.Z. Ozel, A.C. Lewis, R.M. Marcé, F. Borrull, J.F. Hamilton, J. Chromatogr. A 1219 (2012) 180.
- [3] A. Llop, F. Borrull, E. Pocurull, *Talanta* 88 (2012) 284.

- [4] S. Kim, T. Aung, E. Berkeley, G.B. Diette, P.N. Breyse, *Environ. Res.* 108 (2008) 289.
- [5] A. Llop, F. Borrull, E. Pocurull, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 3692.
- [6] S. Yoon, N. Nakada, H. Tanaka, *Talanta* 97 (2012) 256.
- [7] Q. Luo, D. Wang, Z. Wang, *Sci. Total Environ.* 437 (2012) 219.
- [8] T. Bond, M.R. Templeton, N. Graham, *J. Hazard. Mater.* 235–236 (2012) 1.
- [9] R. Pozzi, P. Bocchini, F. Pinelli, G.C. Galletti, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 1808.
- [10] P. Andrzejewski, B. Kasprzyk-Hordern, J. Nawrocki, *Desalination* 176 (2005) 37.
- [11] S. Monarca, D. Feretti, A. Zanardini, M. Moretti, M. Villarini, B. Spiegelhalder, I. Zerbin, U. Gelatti, E. Lebbolo, *Mutat. Res.* 490 (2001) 159.
- [12] T.R. McAuley, P.K. Hopke, J. Zhao, S. Babaian, *Inhalation Toxicol.* 24 (2012) 850.
- [13] J.J. Piade, S. Wajrock, G. Jaccard, G. Janeke, *Food Chem. Toxicol.* 55 (2013) 329.
- [14] D. Hoffmann, N.J. Haley, J.D. Adams, K.D. Brunnemann, *Prev. Med.* 13 (1984) 608.
- [15] G.E. Matt, P.J.E. Quintana, M.F. Hovell, J.T. Bernert, S. Song, N. Novianti, T. Juarez, J. Floro, C. Gehrman, M. Garcia, S. Larson, *Tob. Control* 13 (2004) 29.
- [16] B. Jurado-Sánchez, E. Ballesteros, M. Gallego, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 1200.
- [17] J.E. Grebel, C.C. Young, I.H.M. Suffet, *J. Chromatogr. A* 1117 (2006) 11.
- [18] J.W. Munch, M.V. Bassett, *J. AOAC Int.* 89 (2006) 486.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

***3.5.1. Determination of N-nitrosamines and nicotine in air particulate matter samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry***



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

## DETERMINATION OF N-NITROSAMINES AND NICOTINE IN AIR PARTICULATE MATTER SAMPLES BY PRESSURISED LIQUID EXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY-ION TRAP TANDEM MASS SPECTROMETRY

**Mireia Aragón, Rosa Maria Marcé, Francesc Borrull**

Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Facultat de Química.  
Universitat Rovira i Virgili. Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

---

### Abstract

N-nitrosamines are potentially hazardous pollutants, classified as probable carcinogenic and mutagenic by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA). In this paper, the presence of these pollutants was studied in air samples taken at different locations of Tarragona (urban and harbour). As a result, a reliable method has been developed for determining N-nitrosamines and nicotine based on pressurised liquid extraction (PLE) and gas chromatography-(chemical ionisation) ion trap tandem mass spectrometry (GC-(CI)MS/MS). The chromatographic analysis enables the determination of these compounds in less than 13 minutes with total separation and good resolution between the compounds. Recovery values were higher than 80% for most of the compounds and the repeatability of the method was under 18% ( $5 \text{ ng m}^{-3}$ , %RSD,  $n=4$ ). MDLs were between  $0.1 \text{ ng m}^{-3}$  (NMor and NPip) and  $2 \text{ ng m}^{-3}$  (NMEA). NMor, NPyr, NPip and nicotine were the most frequent compounds in urban and harbour samples at concentration levels between  $0.3 \text{ ng m}^{-3}$  (NPyr) and  $12.5 \text{ ng m}^{-3}$  (nicotine) and between  $0.13 \text{ ng m}^{-3}$  (NPyr) and  $3.8 \text{ ng m}^{-3}$  (nicotine), respectively.

**Keywords:** *N-nitrosamines; gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry; pressurised liquid extraction; air particulate matter samples.*

---

## 1. Introduction

N-nitrosamines are an important group of organic volatile contaminants which are considered to be human carcinogens [1]. These compounds are formed by nitrosation or oxidation reactions of amine precursors [2]. N-nitrosamines can also be found in other matrices such as food and alcoholic drink products [3,4], cosmetic products [5,6], chlorinated swimming pools [7,8] house dust [9-11], tobacco smoke [9,12-14], latex products [15] and others. Some studies have shown that these compounds may also be present in water [16-18] and wastewater treatment systems [19,20] due to chlorine-based disinfection processes, making them a significant group of potentially hazardous disinfection by-products [2,21].

The United States Environmental Protection Agency (USEPA) has classified N-nitrosamines in the B2 group as probable carcinogenic compounds for human health [22]. Moreover, some of these N-nitrosamines, such as N-nitrosomethylamin (NMEA), N-nitrosodiethylamine (NDEA), N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosodi-n-propylamine (NDPA), N-nitrosomorpholine (NMor), N-nitrosopyrrolidine (NPyr), N-nitrosopiperidine (NPip), N-nitrosodi-n-butylamine (NDBA) and N-nitrosodiphenylamine

(NDPhA), can have mutagenic effects on humans [22,23]. Therefore, a maximum admissible concentration level of NDMA, NDEA and NMEA in drinking water is imposed and regulated by the US EPA, due to the potentially carcinogenic effects of these compounds [1,7]. Under the restrictions, the maximum admissible concentration for NDEA, NDMA, NDBA, NPyr and NDPhA is 20, 70, 600, 2,000 and 700,000 ng/L, respectively, with a risk estimate of  $10^{-4}$  (Unit Risk Estimate) [1,24]. Several N-nitrosamines have been found in water samples from wastewater plants at levels of 1 or 2 orders of magnitude higher than their permitted cancer risk levels [25,26]. As a result, the interest in these kinds of compounds has increased significantly.

Different chromatographic techniques have been applied to determine N-nitrosamines and nicotine. The most common technique is gas chromatography coupled to either mass spectrometry [19] or tandem mass spectrometry [2,16] with electron impact ionization or positive chemical ionization. Due to the low mass of these compounds, hard ionisation source (EI) gives low sensitivity and selectivity by tandem mass spectrometry (MS/MS). For this reason, using a soft ionisation source such as chemical ionisation (CI) is recommended [26].

Moreover, gas chromatography coupled to nitrogen-phosphorous [27] or nitrogen chemiluminescence detectors [9] have frequently been used. Recently, comprehensive gas chromatography (GCxGC) coupled to nitrogen chemiluminescence detector [9] and ultra-high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) [17] have also been applied.

Due to the low concentration levels expected for these kinds of emerging pollutants in the environment, the determination of N-nitrosamines and nicotine requires the use of exhaustive extraction techniques. Pozzi *et al.* [16], Ripollés *et al.* [28] and Yoon *et al.* [19] determined some N-nitrosamines in liquid samples (drinking water and wastewater) using solid phase extraction (SPE) as preconcentration technique. However, Llop *et al.* [2] determined these organic pollutants in environmental waters using headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) as extraction/preconcentration technique. Nevertheless, when solid samples such as sludge, house dust among others were analysed, pressurised liquid extraction was applied using water [20] or organic solvents [9]. Only a few studies about the occurrence of N-nitrosamines in air samples have previously been published. These studies focus on

nicotine and its derivatives in different locations, such as workplaces [29], restaurants [30] and so on. However, studies about the presence of these pollutants in air particulate matter were not found in literature. Based on previous studies [31,32] in which other emerging organic pollutants were determined in particulate matter, pressurised liquid extraction was selected for the extraction of N-nitrosamines from this kind of matrix.

For this reason, the aim of this study is to develop a reliable method based on pressurised liquid extraction (PLE) followed by gas chromatography-(chemical ionisation) ion trap tandem mass spectrometry (PLE-GC-(CI)MS/MS) for determining the presence of this group of N-nitrosamines and nicotine in air particulate matter samples from urban and harbour environments.

## 2. Experimental

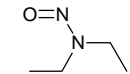
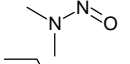
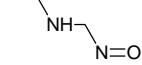
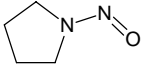
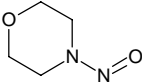
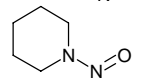
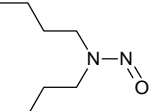
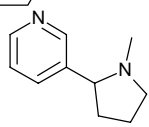
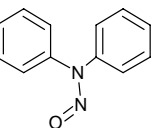
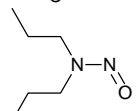
### 2.1. Standards and solutions

A mixed standard solution (2,000 mg L<sup>-1</sup> in methanol) of 9 nitrosamines (EPA 8270/Appendix IX Nitrosamines Mix, from Sigma-Aldrich, (Steinheim, Germany) containing N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosomethyl amine - (NMEA), N-nitrosodiethylamine (NDEA), N-nitrosodi-n-propyl

amine (NDPA), N-nitrosomorpholine (NMor), N-nitrosopyrrolidine (NPyr), N-nitrosopiperidine (NPip), N-nitrosodi-n-butylamine (NDBA), N-nitrosodiphenylamine (NDPhA) and an individual standard of nicotine (Sigma-Aldrich) were used. All of the reagents had a level of

purity >97%. Working standard solutions of N-nitrosamines and nicotine of 100 mg L<sup>-1</sup> were prepared freshly in methanol (GC grade with >99% purity) from Prolabo (VWR, Llinars del Vallès, Spain) and stored in darkness in the freezer. The structures of target compounds are shown in table 1.

**Table 1.**  
Chemical structures of target N-Nitrosamines and nicotine.

Compound	Molecular structure
N-nitrosodiethylamine (NDEA)	
N-nitrosodimethylamine (NDMA)	
N-nitrosomethylamine (NMEA)	
N-nitrosopyrrolidine (NPyr)	
N-nitrosomorpholine (NMor)	
N-nitrosopiperidine (NPip)	
N-nitrosodi-n-butylamine (NDBA)	
Nicotine	
N-nitrosodiphenylamine (NDPhA)	
N-nitrosodi-n-propylamine (NDPA)	

The other solvents used in the method optimisation (acetone, dichloromethane and ethyl acetate), were also purchased from VWR. Hyflo Super Cel diatomaceous earth purchased from Sigma-Aldrich was used to fill the extraction cells. Helium gas with 99.999% purity (Carbuos Metálicos, Barcelona, Spain) was used for chromatographic analysis.

## 2.2. Sampling

The aim of this study is to investigate the presence of N-nitrosamines and nicotine in air samples from Tarragona's harbour area. Tarragona harbour is an important place to study because of the high impact of daily shipping activity that involves the emission of different kinds of particulate materials, leading to continuous pollution due to road transport and ship exhaust. Moreover, samples from city centre were also analysed in order to compare the presence of these pollutants in the two locations of Tarragona.

A total number of eighteen samples (twelve from the harbour and six from the city centre) were collected using a TE-6070 PM<sub>10</sub> High Volume Air Sampler (Tisch Environmental, Inc., Cleves, Ohio, USA). The samples were taken after a period of 24 h at a flow rate of ca. 0.83 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> on PM10 micro-fibre quartz filters (media 8 in. x 10 in.) supplied by

Whatman (Maidstone, UK). The samples taken with QFF filters were wrapped in aluminium foil, protected with a sealable plastic bag and kept in the freezer until analysis.

## 2.3. Pressurized liquid extraction

An Accelerated Solvent Extraction system (ASE 200 from Dionex, Sunnyvale, CA, USA) was used to extract the compounds studied in air particulate matter samples.

A PM<sub>10</sub> quarter part filter was placed in an 11 mL stainless steel extraction cell filled with a cellulose filter followed by 1 g of diatomaceous earth to prevent system block. Pressurised liquid extraction was done with ethyl acetate as the extraction solvent, at 40 °C for 5 minutes with the cells pressurised at 1,500 psi for one cycle. The flush volume was 60% and the purge time was 120 s. The extracts were evaporated to a final volume of 5 mL using a rotary evaporator.

For the recovery experiments and optimization the extraction procedure, one quarter of the filters were spiked with all of the compounds before the extraction and one quarter of the filters was also used for analysing the samples.

## 2.4. Chromatographic analysis

The chromatographic analysis was performed on a Varian 3800 gas chromatography (GC) (Varian, Walnut Creek, CA, USA) connected to a Varian 4000 ion trap mass detector. The GC was equipped with a 1079 programmable vaporising temperature injector. The inlet was set at 200 °C and automatic injections of 1 µL of extracts were performed with a CombiPal autosampler (CTC Analytics, Zwinger, Switzerland). The column used was a Zebron ZB-50 (50 %-phenyl-50 %-dimethylpolysiloxane, 30.0 m x 0.25 mm x 0.25 µm), supplied by Phenomenex (Torrance, California, USA). The oven temperature programme began at 40 °C and it was increased to 100 °C at 15 °C min<sup>-1</sup>, and then to 250 °C at 20°C min<sup>-1</sup> and kept at that temperature for 5 min. The helium carrier gas flow was set at 1 mL min<sup>-1</sup>, at a purity of 99.999%, supplied by Carbueros Metálicos (Barcelona, Spain). A filament-multiplier delay of 3 min was established in order to prevent instrument damage. The analytes were ionised by positive chemical ionisation using methanol (GC grade with >99% purity, SDS, Pepyn, France). The CI-MS-MS process was carried out by collision-induced dissociation (CID) using the resonant waveform mode.

Experimental conditions are shown in table 2.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Gas chromatography-tandem mass spectrometry

The chromatographic method was adapted from a previous paper [2] in which N-nitrosamines were determined in environmental waters by GC-(CI)MS/MS. Because of the polarity of these compounds, the column used was the ZB-50 instead of the ZB-5 used in the abovementioned paper. Using a ZB-50 column, the compounds NPy, NDPA and NMor were completely resolved with the oven temperature program optimised. Under optimised conditions, the time analysis was less than 13 min.

Mass spectrometry conditions were optimised by injecting a mixed solution of N-nitrosamines and nicotine in the GC-MS/MS system. The parent ions of each compound were obtained with positive chemical ionisation, using methanol as the reagent gas. These ions correspond to [M+H]<sup>+</sup> for most of the compounds.

The CID voltage was optimized between 0 and 1 volt to obtain the highest peak intensity of the product ion used for quantification, as well as of the other used for confirmation. All of the optimized parameters are shown in table 2.

**Table 2.** Retention time, parent ions (m/z), CID amplitude (V), CID storage level (m/z), product ions (m/z) and m/z range of N-nitrosamines and nicotine.

Compound	Retention time (min)	Parent ion (m/z)	CID Amplitude (V)	CID Storage level (m/z)	Product ions (m/z)		m/z range
					Quantifier	Qualifier	
NDMA	5.19	75.0	0.56	33.0	47	44	43-85
NMEA	6.10	89.0	0.80	39.2	61	71	49-99
NDEA	6.67	103.1	0.60	45.4	75	85	55-113
NDPA	8.25	131.0	0.90	57.7	89	113	67-141
NMor	9.05	117.1	0.63	44.5	86	87	54-127
NPYr	9.07	101.1	0.70	44.5	55	70	54-111
NPip	9.23	115.1	0.63	44.5	69	70	54-125
NDBA	9.63	159.1	0.80	70.0	103	141	80-169
Nicotine	10.56	163.0	0.74	71.8	149	163	82-173
NDPhA	12.71	170.0	0.90	74.9	92	168	85-180



### 3.2. PLE optimisation

To obtain low detection limits, the volume of the extracts obtained in PLE (~20 mL) had to be reduced by evaporation. In preliminaries experiments, it was observed that some N-nitrosamines were lost during this evaporation process, especially NDMA and NMEA due to their low vapour pressure. This fact resulted in lower recovery values for these two N-nitrosamines than in the case of the others. For this reason, it is highly recommended not to evaporate the extract to dryness and to optimize the final volume of the extract. Therefore, ca. 20 mL of ethyl acetate spiked at 0.5 mg L<sup>-1</sup> was evaporated up to 1, 2 and 5 mL to find the lower volume without compound losses. The final volumes of 1 and 2 mL gave lower recoveries and repeatability (RSD > 20%) than 5 mL (RSD < 10%) and then, 5mL was selected as the final volume.

Before optimising the extraction procedure, initial PLE conditions were fixed, based on previous studies in which N-nitrosamines were determined in house dust [12] and sludge samples [20]. These initial conditions were as follows: extraction temperature: 60 °C; extraction time: 10 min; number of cycles: 1; flush volume: 60% and purge time: 120 s. Ethyl acetate, dichloromethane, methanol and

acetone were tested as solvents for the extraction of N-nitrosamines.

To optimise the extraction solvent, a quarter of the blank filters was extracted with each solvent in order to determine the presence of these compounds. The experiments showed that these compounds were not present in blank filters. Subsequently, a quarter of the blank filters was spiked at 50 ng m<sup>-3</sup> and then extraction took place with each solvent, under the abovementioned conditions. The results (table 3) showed that the recoveries obtained when acetone, dichloromethane or ethyl acetate was used were usually up to 90%, except for NDMA and NMEA. In contrast, when methanol was used as the extraction solvent the recovery values were about 50% lower than when others solvents were used, except for nicotine (97%). Then, ethyl acetate was chosen as the extraction solvent because it displayed slightly higher repeatability for all of the compounds compared to the other solvents (table 3). Moreover, the selected solvent is in line with previous studies [9] in which ethyl acetate was the optimum solvent to extract these compounds from house dust.

To find the optimal extraction temperature, 40, 60, 80 and 100 °C were studied. The recovery values were slightly higher when 40 °C was applied, almost reaching 100%, as

for example NDEA whose recovery increased from 85% (60 °C) to 95% (40 °C). In the case of NDMA and NMEA, their recoveries keep close to 65%. For this reason, 40 °C was

chosen as the extraction temperature. At 80 °C and 100 °C the recovery values were similar or lower than those obtained at 60 °C (between 5 and 10% less).

**Table 3.**

PLE recoveries (%) for each N-nitrosamine and nicotine with different extraction solvents.

Compound	DCM <sup>a</sup>	Ethyl acetate <sup>b</sup>	Methanol <sup>c</sup>	Acetone <sup>d</sup>
NDMA	95	71	49	80
NMEA	70	65	36	69
NDEA	104	85	52	94
NDPA	88	98	45	92
NMor	102	115	56	111
NPyr	104	112	60	112
NPip	100	105	59	107
NDBA	89	111	40	93
Nicotine	105	91	97	118
NDPhA	85	105	58	92

The filters were spiked at 50 ng m<sup>-3</sup>.

<sup>a</sup> %RSD, (n=4) < 20%; <sup>b</sup> %RSD, (n=4) < 10%; <sup>c</sup> %RSD, (n=4) < 30%; <sup>d</sup> %RSD, (n=4) < 15%

The next parameter optimised was the extraction time. The extraction was tested at 5, 10 and 15 minutes. The recovery values when 5 or 10 minutes were applied were similar, from 65% (NDMA) to 118% (NDBA) and from 69% (NDMA) to 114% (NDBA), respectively. The results obtained when 15 minutes were applied were slightly lower than in the cases of 5 or 10 minutes. Thus, to reduce time consumption, 5 minutes was chosen as the extraction time. Due to the good recovery values obtained with the previous experiments in just one cycle, a

single extraction cycle was selected for following experiments.

The optimal PLE parameters were applied to a sample filter to evaluate the recovery values in real samples. To calculate the recoveries obtained (table 4), two filters were divided into four parts each. Two parts of each replicated filter were used to determine the concentration levels in the samples and the others parts were spiked at 5 and 50 ng m<sup>-3</sup>. The recovery values were from 49% (NMEA) to 102% (NDBA) at 5 ng m<sup>-3</sup> and 56% (NMEA) to 107% (NDBA) at 50 ng m<sup>-3</sup>. These recovery values

were slightly lower than the recoveries obtained when a blank filter was used, due to the matrix components. In non-spiked parts of

the filters only NPyr appeared and the area was subtracted to calculate its recovery.

**Table 4.**

Method detection limit (MDL, ng m<sup>-3</sup>) and method quantification limit (MQL, ng m<sup>-3</sup>), recovery (%) and repeatability (%RSD, n=4) at low and high concentration level.

Compound	MDL	MQL	Recovery		Repeatability	
			5 ng m <sup>-3</sup>	50 ng m <sup>-3</sup>	5 ng m <sup>-3</sup>	50 ng m <sup>-3</sup>
NDMA	0.2	1	49	56	7	3
NMEA	2	5	40	77	18	3
NDEA	0.2	1	76	101	11	8
NDPA	0.15	0.5	83	109	12	6
NMor	0.1	0.2	69	79	4	5
NPyr	0.15	0.5	90	101	6	1
NPip	0.1	0.2	72	85	2	4
NDBA	0.5	1.5	102	107	10	6
Nicotine	0.5	1	93	91	9	1
NDPhA	0.15	1	83	93	7	2

### 3.3. Method validation

The method developed to determine nine N-nitrosamines and nicotine in air particulate matter samples was validated studying the linear ranges, LODs, LOQs and the repeatability (expressed as relative standard deviation) for all the compounds, under optimised PLE conditions. The validation parameters are shown in table 4. The linear range of the method was calculated by analysing spiked filters at concentration levels between MQL and 200 ng m<sup>-3</sup> for all of the N-

nitrosamines. All of the compounds showed good determination coefficients ( $R^2 > 0.999$ ).

MDLs were between 0.1 ng m<sup>-3</sup> and 2 ng m<sup>-3</sup>, defined as the concentration of the analytes with a peak signal-to-noise ratio higher than three. MQLs, defined as the lowest point of the calibration curve, were between 0.2 ng m<sup>-3</sup> and 5 ng m<sup>-3</sup>.

The repeatability of the method was calculated at two concentration levels (5 and 50 ng m<sup>-3</sup>) analysing four spiked replicates for each concentration level. The results obtained were expressed as the

relative standard deviation (%). The repeatability of the method ( $n=4$ ) was less than 8% at the higher concentration level and less than 12% at the lower concentration level, except in the case of NDMA (RSD=18%), because this concentration level corresponds to its MQL.

### 3.4. Application of air particulate matter samples

The method developed was applied for determining nine N-nitrosamines and nicotine in air particulate matter samples from harbour and Tarragona city centre.

The most frequently compounds found at both sampling locations were NMor, NPyr, NPip and nicotine. NDMA, NMEA, NDPA, NDPA and NDPhA were not found in any sample. Table 5 shows the

maximum and minimum concentration values and the frequency that each compound was identified at both sampling locations.

The most abundant compound found was nicotine at both locations. However, the concentration of this compound at Tarragona city centre was higher than at the harbour.

Moreover, this compound was found in all samples analysed in the city centre which was not the case with the harbour samples.

Extracted ion chromatograms for each compound taken from a harbour sample are shown in figure 1.

NPyr and NPip were frequently found in the samples taken at both locations and NPip was found at concentration levels lower than NPyr.

**Table 5.**

Target compounds found at urban and harbour zones, minimum and maximum levels ( $\text{ng m}^{-3}$ ).

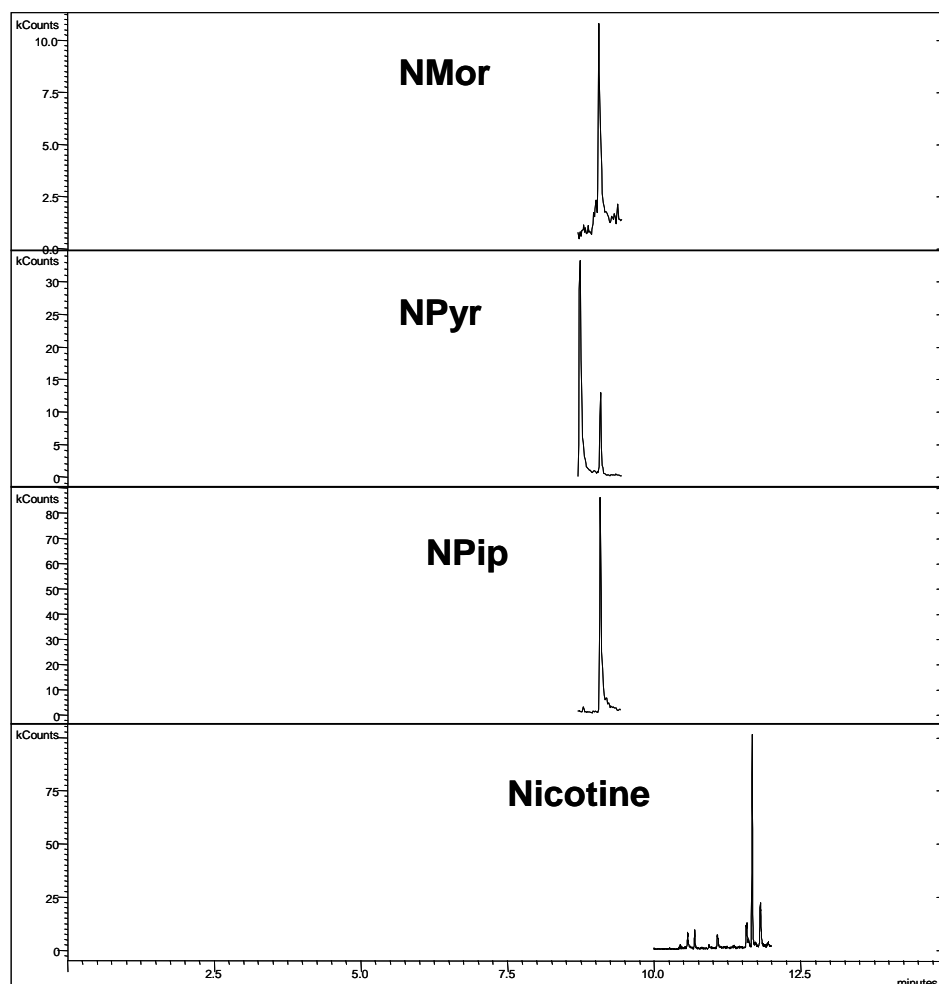
Compound	Urban samples			Harbour samples		
	Min. ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Max. ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Freq. ( $n=6$ , %)	Min. ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Max. ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Freq. ( $n=12$ , %)
NMor	n.d.	n.q.	83.3	n.d.	0.22	83.3
NPyr	0.3	1.80	100	0.13	1.40	100
NPip	n.d.	0.25	83.3	n.d.	0.22	91.7
Nicotine	4.00	12.5	100	n.d.	3.80	83.3

<sup>a</sup>n.d.: compound not detected (value < MDL)

<sup>b</sup>n.q.: Compound not quantified (value < MQL)

The concentrations for each compound were similar for both city centre and harbour samples. NMor was also found in some samples at

both locations but the concentration values in the harbour area were higher than in the city centre.



**Figure 1.** GC-MS/MS extract ion chromatograms from Tarragona's harbour sample.

As mentioned before, there are some studies about the presence of N-nitrosamines in different kind of samples such as house dust, sediments, food, indoor air samples among others, but only few studies

about the occurrence of N-nitrosamines in outdoor air samples have been found in the literature. Some of these studies are related with the presence of nicotine and/or their derivatives in cigarette smoke

[12,14]. As an example of indoor air samples, De Vocht *et al.* [33], studied the exposure of NDMA and NMor in a German rubber industry at concentration values of airborne about  $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$  for NDMA and  $0.23 \mu\text{g m}^{-3}$  for NMor. Monarca *et al.* [34] have also monitored indoor air in a rubber industry. In this study, some N-nitrosamines and other semi-volatile compounds were determined. The results obtained showed that the most frequently compounds determined were NDMA and NMor at concentration values between  $0.10 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $0.98 \mu\text{g m}^{-3}$  and between  $0.77 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $2.40 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectively. Therefore, the results of these studies mentioned before show that one of the most frequent compounds found in air samples is NMor. Moreover, in the present study the presence of NMor in air particulate matter is confirmed but NDMA was not found. This could be explained by the higher volatility of NDMA. Since NMor and nicotine are less volatile, they can be found in both gas phase and air particulate matter. Up to our knowledge, this is the first time that some of these pollutants with carcinogen effects have been reported in outdoor air particulate matter and this fact makes this study more relevant.

#### 4. Conclusions

The present study shows the development of a reliable method based on pressurised liquid extraction and gas chromatography/ion trap tandem mass spectrometry for determining the presence of nine N-nitrosamines and nicotine from air particulate matter. This method provides good recovery values for most of these compounds (between 56% and 109%) and good precision (RSD <8%, n=4) with fast extraction and chromatographic analysis (<13 min). The compounds determined were NMor, NPy, NPip and nicotine in urban and harbour samples at concentration levels between <MQL (NMor) and  $12.5 \text{ ng m}^{-3}$  (nicotine) and between  $0.13 \text{ ng m}^{-3}$  (NPy) and  $3.8 \text{ ng m}^{-3}$  (nicotine), respectively. This study shows, for the first time, that these N-nitrosamines and nicotine are present in air particulate matter in urban and harbour areas.

#### Acknowledgements

The authors wish to thank the *Direcció d'Instal·lacions i Medi Ambient de l'Autoritat Portuària de Tarragona* and the *Departament d'Economia i Coneixement de la Generalitat de Catalunya (SGR2009-223)* for their cooperation and support in this study.

## References

- [1] B. Jurado-Sánchez, E. Ballesteros, M. Gallego, J. Chromatogr. A 1216 (2009) 1200.
- [2] A. Llop, F. Borrull, E. Pocurull, J. Sep. Sci. 33 (2010) 3692.
- [3] S. Ventanas, J. Ruiz, Talanta 70 (2006) 1017.
- [4] W.P. Mason, K. Belanger, G. Nicholas, I. Vallieres, D. Mathieu, P. Kavan, A. Desjardins, A. Omuro, D. Reymond, J. Neurooncol. 107 (2012) 343.
- [5] R.C. Schothorst, H.H. Somers, Anal. Bioanal. Chem. 381 (2005) 681.
- [6] C. Flower, S. Carter, A. Earls, R. Fowler, S. Hewlins, S. Lalljie, M. Lefebvre, J. Mavro, D. Small, N. Volpe, Int. J. Cosmet. Sci. 28 (2006) 21.
- [7] S.D. Richardson, Anal. Chem. 81 (2009) 4645.
- [8] W.B. Pope, R.M. Prins, M. Albert Thomas, R. Nagarajan, K.E. Yen, M.A. Bittinger, N. Salamon, A.P. Chou, W.H. Yong, H. Soto, N. Wilson, E. Driggers, H.G. Jang, S.M. Su, D.P. Schenkein, A. Lai, T.F. Cloughesy, H.I. Kornblum, H. Wu, V.R. Fantin, L.M. Liao, J. Neurooncol. 107 (2012) 197.
- [9] N. Ramírez, M.Z. Ozel, A.C. Lewis, R.M. Marcé, F. Borrull, J.F. Hamilton, J. Chromatogr. A 1219 (2012) 180.
- [10] G.E. Matt, P.J.E. Quintana, M.F. Hovell, J.T. Bernert, S. Song, N. Novianti, T. Juarez, J. Floro, C. Gehrman, M. Garcia, S. Larson, Tobacco Control 13 (2004) 29.
- [11] T. Whitehead, C. Metayer, M.H. Ward, M.G. Nishioka, R. Gunier, J.S. Colt, P. Reynolds, S. Selvin, P. Buffler, S.M. Rappaport, Am. J. Epidemiol. 169 (2009) 1113.
- [12] M. Sleiman, R.L. Maddalena, L.A. Gundel, H. Destailats, J. Chromatogr. A 1216 (2009) 7899.
- [13] J. Zhou, R. Bai, Y. Zhu, Rapid Commun. Mass Spectrom. 21 (2007) 4086.
- [14] T.R. McAuley, P.K. Hopke, J. Zhao, S. Babaian, Inhalation Toxicol. 24 (2012) 850.
- [15] D. Feng, L. Liu, L. Zhao, Q. Zhou, T. Tan, Chromatographia 74 (2011) 817.
- [16] R. Pozzi, P. Bocchini, F. Pinelli, G.C. Galletti, J. Chromatogr. A 1218 (2011) 1808.
- [17] W. Wang, J. Hu, J. Yu, M. Yang, J. Environ. Sci. 22 (2010) 1508.
- [18] T. Bond, M.R. Templeton, N. Graham, J. Hazard. Mater. 235-236 (2012) 1.
- [19] S. Yoon, N. Nakada, H. Tanaka, Talanta 97 (2012) 256.

- [20] A. Llop, F. Borrull, E. Pocurull, *Talanta* 88 (2012) 284.
- [21] Q. Luo, D. Wang, Z. Wang, *Sci. Total Environ.* 437 (2012) 219.
- [22] U.S. EPA, N-nitrosodimethylamine (CASRN 62-75-9), Integrated Risk Information System (IRIS). <http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0045.html> (accessed on January 2013).
- [23] U.S. EPA, <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/nitrosom.html#ref1> (accessed on April 2013) (2000).
- [24] K.-H. Kim, H.T. Nguyen, *J. Sep. Sci.* 30 (2007) 367.
- [25] L. Padhye, U. Tezel, W.A. Mitch, S.G. Pavlostathis, C.H. Huang, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3087.
- [26] C. Planas, O. Palacios, F. Ventura, J. Rivera, J. Caixach, *Talanta* 76 (2008) 906.
- [27] B. Jurado-Sánchez, E. Ballesteros, M. Gallego, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 610.
- [28] C. Ripolles, E. Pitarch, J.V. Sancho, F.J. Lopez, F. Hernandez, *Anal. Chim. Acta* 702 (2011) 62.
- [29] W. Domanski, *Chem. Anal. (Warsaw)* 47 (2002) 823.
- [30] R.A. Jenkins, D. Finn, B.A. Tomkins, M.P. Maskarinec, *Regul. Toxicol. Pharma.* 34 (2001) 213.
- [31] M. Aragón, R.M. Marcé, F. Borrull, *Talanta* 101 (2012) 473.
- [32] A.G. Frenich, R.M. Ocana, J.L. Vidal, *J. AOAC Int.* 93 (2010) 284.
- [33] F. de Vocht, I. Burstyn, K. Straif, R. Vermeulen, K. Jakobsson, L. Nichols, B. Peplonska, D. Taeger, H. Kromhout, *J. Environ. Monit.* 9 (2007) 253.
- [34] S. Monarca, D. Feretti, A. Zanardini, M. Moretti, M. Villarini, B. Spiegelhalder, I. Zerbini, U. Gelatti, E. Lebbolo, *Mutation Research* 490 (2001) 159.



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

### **3.5.2. Discussió de resultats**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

En aquest apartat de la present Tesi Doctoral, s'ha desenvolupat un mètode analític basat en l'extracció amb líquids pressuritzats (PLE) i la determinació per cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses en tàndem (GC-(CI)MS/MS), per a la determinació de les 9 N-nitrosamines i la nicotina a la fracció particulada de l'aire (PM<sub>10</sub>).

L'estudi s'ha centrat en la determinació d'aquests grups de contaminants atmosfèrics a la zona del Port de Tarragona on es desenvolupen les activitats diàries del transport de mercaderies i de gran influència del trànsit rodat. Les mostres han estat preses per mitjà d'un captador d'alt volum (Tisch Environmental) a partir del qual s'han recollit aproximadament 1000 m<sup>3</sup> de mostra en un període de 24 hores i han estat extretes per mitjà d'una extracció amb líquids pressuritzats (PLE). El procés d'extracció ha estat optimitzat per tal d'obtenir els paràmetres òptims per a la completa extracció dels compostos d'interès, aconseguint uns valors de recuperació en les mostres > 90 % per a la majoria dels compostos estudiats. Així doncs, d'acord amb el mètode desenvolupat a l'anterior treball al grup d'investigació [1], s'ha emprat l'acetat d'etil com a dissolvent d'extracció, prèviament optimitzat, aplicant als extractes una temperatura de 40 °C durant 5 minuts. Finalment, l'anàlisi de les mostres s'ha dut a terme per cromatografia de gasos amb ionització química i detecció per espectrometria de masses en tàndem (GC(CI)-MS/MS). Aquest mètode ha demostrat ser vàlid i sensible per a la determinació de les N-nitrosamines i la nicotina en mostres d'aire (PM<sub>10</sub>).

Els resultats obtinguts a partir de les mostres d'aire recollides al Port de Tarragona han mostrat la presència d'algunes N-nitrosamines, en concret la NMor, la NPyr i la NPip a la majoria de les mostres i la nicotina a nivells de concentració mitjanes en 24 h, que oscil·len entre els 0,13 ng/m<sup>3</sup> (NPyr) i els 3,80 ng/m<sup>3</sup> (nicotina). En aquest estudi, els resultats obtinguts a la zona del Port de Tarragona han estat comparats amb els obtinguts a partir de les mostres recollides del centre de la ciutat de Tarragona. Així doncs, pel que fa als valors de concentració obtinguts al centre de la ciutat, es pot observar que no difereixen molt en les dues zones de mostreig, amb excepció de la NMor, la qual ha estat determinada a la zona del Port de Tarragona i no al centre de la ciutat. Per altra banda, els nivells de concentració pel que fa a la nicotina, han estat tres vegades superior al centre de la ciutat que al Port de Tarragona.

Els estudis que es troben sobre matrius de tipus atmosfèric són molt escassos, ja que els major nombre d'estudis se centren en la determinació de la nicotina i els seus derivats principalment en ambients interiors [2-4]. Tot i això, es troben alguns estudis en els quals s'han determinat aquests compostos en mostres d'aire [5,6]. En un d'aquests estudis per exemple, s'han determinat la presència de la NMor i la NDMA a l'aire procedent d'una fàbrica destinada a la fabricació de gomes, essent determinades en totes les mostres, fet contrari que es va observar en el present estudi possiblement per les característiques físicoquímiques d'aquesta darrera i per tant, la dificultat en ser determinada a la fracció particulada de l'aire.

Pel que fa als valors de concentració obtinguts, De Vocht et al. [5] van determinar la NMor sobre els  $0,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i Monarca et al. [6] van determinar-la entre els  $0,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $2,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en mostres d'aire. En ambdós estudis comentats els valors de concentració han estat del mateix ordre, donades les similituds entre els punts de mostreig, ja que els dos estudis han estat centrats en la presència d'aquests contaminants atmosfèrics en indústries de materials de tipus plàstic. En canvi, a les mostres analitzades al Port de Tarragona, aquests nivells de concentració han estat com a màxim de  $0,22 \text{ ng}/\text{m}^3$ , corresponent a tres ordres de magnitud inferior en aquest cas, en comparació amb els anteriors. Tot i la diferència en els ordres de magnitud trobats en cada cas, es pot dir que la NMor es correspon amb una de les N-nitrosamines més emprades i més presents a l'aire, com es pot confirmar a partir dels estudis comentats.

Per altra banda, en un estudi anterior dut a terme al grup d'investigació [7] en el qual es van determinar les N-nitrosamines en mostres d'aigües residuals properes a la zona del Port de Tarragona, es va observar que una de les N-nitrosamines que es va trobar a majors nivells de concentració va ser la NMor, una de les N-nitrosamines que ha estat determinada en el 83,3 % de les mostres procedents del Port de Tarragona i com s'ha comentat anteriorment, possiblement aquest fet pugui estar relacionat amb la seva persistència al medi, a la seva volatilitat i el seu ús, en comparació amb les altres N-nitrosamines.

Així doncs, per una banda es pot concloure que els resultats obtinguts al al Port de Tarragona no difereixen molt front als resultats obtinguts a la ciutat, excepte per al cas de la nicotina, la concentració de la qual va ser superior a la ciutat que al port. Tenint en compte els estudis anteriors, es pot concloure que la NMor

representa una de les N-nitrosamines més persistents al medi i per tant, més susceptible de ser trobada en diversos ambients. Tot i això, deguts als efectes que poden causar sobre la salut, és important destacar que aquest representa el primer estudi en el que es determinen les N-nitrosamines i la nicotina a la fracció particulada PM<sub>10</sub> de l'aire en ambients exteriors, fet que li dóna major importància a l'estudi desenvolupat.

### **Bibliografia**

- [1] N. Ramírez, M.Z. Ozel, A.C. Lewis, R.M. Marcé, F. Borrull, J.F. Hamilton, J. Chromatogr. A 1219 (2012) 180.
- [2] M. Sleiman, R.L. Maddalena, L.A. Gundel, H. Destailats, J. Chromatogr. A 1216 (2009) 7899.
- [3] T.R. McAuley, P.K. Hopke, J. Zhao, S. Babaian, Inhalation Toxicol. 24 (2012) 850.
- [4] J. Zhou, R. Bai, Y. Zhu, Rapid Commun. Mass Spectrom. 21 (2007) 4086.
- [5] F. de Vocht, I. Burstyn, K. Straif, R. Vermeulen, K. Jakobsson, L. Nichols, B. Peplonska, D. Taeger, H. Kromhout, J. Environ. Monit. 9 (2007) 253.
- [6] S. Monarca, D. Feretti, A. Zanardini, M. Moretti, M. Villarini, B. Spiegelhalder, I. Zerbini, U. Gelatti, E. Lebbolo, Mutat. Res. 490 (2001) 159.
- [7] A. Llop, F. Borrull, E. Pocurull, J. Sep. Sci. 33 (2010) 3692.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

## **4. CONCLUSIONS**



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

Les conclusions que se'n deriven de la present Tesi Doctoral es poden resumir de la següent manera:

- I. Els resultats obtinguts pel que fa a l'avaluació de l'atmosfera del Port de Tarragona mostren uns nivells de concentració dels contaminants atmosfèrics de baixos  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i inferiors en tot moment, als especificats en la Directiva Europea 2008/50/CE en matèria d'immissions per aquells que es troben regulats a l'aire.
- II. La qualitat de l'aire del Port de Tarragona no presenta diferències significatives a la de la ciutat ja que l'estudi comparatiu dels diversos contaminants majoritaris ha demostrat que les concentracions que es troben al Port de Tarragona no difereixen molt de les dels altres indrets de la ciutat de Tarragona.
- III. Els resultats de VOCs a la zona industrial del Port de Tarragona han demostrat la presència d'aquests i la importància de controlar els nivells de concentració en els quals es troben, degut als efectes nocius que comporten. Cal destacar que el benzè, tot i que en alguns mostrejos diaris s'ha obtingut un valor superior als  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , no es supera el valor màxim anual que estableix la Legislació Europea 2008/50/CE ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1 any civil).
- IV. S'ha observat que les concentracions de PAHs en la fracció  $\text{PM}_{10}$  han estat superiors en períodes més freds, tot i que aquests han estat a baixos  $\text{ng}/\text{m}^3$ .
- V. Els resultats obtinguts pel que fa al BaP mostren que tot i que en algun mostreig diari s'ha obtingut un valor de concentració superior a  $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ , no s'ha superat el valor màxim anual ( $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) que estableix la Legislació Europea en la fracció  $\text{PM}_{10}$  de l'aire.
- VI. Tot i que els valors individuals per a cada PAH han estat baixos, cal controlar els nivells en els quals es troben aquests contaminants atmosfèrics, ja que el risc estimat per la inhalació dels PAHs al voltant del Port de Tarragona ha estat de l'ordre del de la ciutat i per tant, lleugerament superior al que recomana la WHO i la USEPA.

- VII. S'ha demostrat la validesa dels mètodes analítics per a determinació dels èsters d'àcid ftàlic, els èsters d'àcid fosfòric i l'adipat, les N-nitrosamines i la nicotina en mostres d'aire.
- VIII. La tècnica de la desorció tèrmica i l'ús adequat de l'adsorbent sòlid ha permès la determinació dels èsters d'àcid ftàlic i fosfòric juntament amb l'adipat a la fracció gasosa de l'aire, tot i ser compostos semivolàtils.
- IX. El PLE ha estat una tècnica molt adequada per a l'extracció de compostos semivolàtils (èsters d'àcid ftàlic i fosfòric i l'adipat) a la fracció particulada de l'aire (PM<sub>10</sub>), obtenint valors de recuperació superiors al 90 % per a la majoria dels compostos estudiats.
- X. Els nivells de concentració trobats en la determinació de l'adipat, els èsters de l'àcid ftàlic i els èsters de l'àcid fosfòric han estat de baixos µg/m<sup>3</sup> essent el DEHP el compost que ha estat trobat a majors concentracions al Port de Tarragona en ambdues fraccions atmosfèriques.
- XI. Les concentracions trobades de l'adipat, els èsters d'àcid ftàlic i fosfòric al Port de Tarragona i les que s'han trobat en diversos llocs de la ciutat han estat del mateix ordre.
- XII. S'ha demostrat la validesa i aplicació del PLE i de la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses en tàndem emprant la ionització química per a la determinació de les N-nitrosamines i la nicotina a partir de la fracció particulada de l'aire (PM<sub>10</sub>).
- XIII. Les N-nitrosamines i la nicotina que han estat determinades al Port de Tarragona són les que s'han trobat amb major freqüència en mostres ambientals, tot i que a baixos nivells de concentració (ng/m<sup>3</sup>), destacant que les concentracions obtingudes al Port de Tarragona i a la ciutat no difereixen molt.
- XIV. Aquest estudi ha permès obtenir dades de la qualitat de l'aire del Port de Tarragona i a partir d'aquestes dades, confirmar que la influència de les activitats del port no afecten la qualitat de l'aire de la ciutat pel que fa als paràmetres estudiats.

## **Annex I.** Llistat d'abreviacions

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

## Annex I. Abreviacions emprades en la present Tesi Doctoral.

AcP	Acenaftè
AcPy	Acenaftilè
Ant	Antracè
APCI	Ionització química a pressió atmosfèrica
APT	Autoritat Portuària de Tarragona
ATSDR	Agència per al registre de substàncies tòxiques i d'enfermetats
BaA	Benzo[a]antracè
BaP	Benzo[a]pirè
BbF	Benzo[b]fluorantè
BeP	Benzo[e]pirè
BghiP	Benzo[g,h,i]perilè
BkF	Benzo[k]fluorantè
BTEX	Benzè, toluè, etilbenzè i xilens
CE	Electroforesi capil·lar
Chr	Crisè
COMINPORT	Comissió Interministerial Portuària
CI	Ionització química
DCM	Diclorometà
DAD	Detector de diodes en fila
DEP	Dietilftalat
DIBP	Di-iso-butilftalat
DIDP	Di-isodecilftalat
DMP	Dimetilftalat
EDC	Detector de captura d'electrons
EI	Impacte electrònic
EN	Normativa Europea
EPSO	Organització Europea de Ports Marítims
ESI	Ionització per electroesprai
EU	Unió Europea
FID	Detector d'ionització de flama
FLD	Detector de fluorescència
Flu	Fluorè
FluT	Fluorantè
GC	Cromatografia de gasos
GC×GC	Cromatografia de gasos bidimensional
GFF	Filtres de fibra de vidre
HADA	Eina automatitzada de diagnòstic ambiental
HILIC	Cromatografia d'interacció hidrofílica
HPLC	Cromatografia de líquids d'alta resolució

HRMS	Espectrometria de masses d'alta resolució
IARC	Agència internacional per a la recerca del càncer
Ind	Indè[1,2,3-c,d]pirè
IRIS	Sistema integrat per al registre d'informació
IT	Trampa iònica
LC	Cromatografia de líquids
LCR	Risc per càncer de pulmó
LD	Desorció líquida
LDM	Límit de detecció del mètode
LLE	Extracció líquid-líquid
LOD	Límit de detecció
LOQ	Límit de quantificació
LQM	Límit de quantificació del mètode
MAE	Extracció assistida amb microones
MARPOL	Pol·lució marítima
MS	Espectrometria de masses
NCD	Detector de quimioluminescència de nitrogen
NDBA	N-nitrosodi-n-butilamina
NDEA	N-nitrosometiletamina
NDMA	N-nitrosodimetilamina
NDPA	N-nitrosodi-n-propilamina
NIOSH	Institut nacional per a la seguretat ocupacional i la salut (EUA)
NMEA	N-nitrosometiletilamina
NMor	N-nitrosomorfolina
NDPhA	N-nitrosodifenilamina
NPD	Detector de fòfor-nitrogen
NPip	N-nitrosopiperidina
NPyr	N-nitrosopirrolidina
OMS	Organització Mundial de la Salut
PA	Fenantrè
PAHs	Hidrocarburs aromàtics policíclics
PAN	Peroxiacetilnitrat
PBDEs	Polibifenildioxines
PCBs	Bifenilpoliclorats
PCDDs	Policlorodifenildioxines
PCPs	Productes d'higiene personal
PDMS	Polidimetilsiloxà
PLE	Extracció amb líquids pressuritzats
PHWE	Extracció amb aigua en estat subcrític
PM	Material particulat
PM <sub>2.5</sub>	Matèria particulada $\leq 2,5 \mu\text{m}$

PM <sub>10</sub>	Matèria particulada ≤10 µm
POPs	Contaminants orgànics persistents
PST	Partícules en suspensió totals
PUF	Escuma de poliuretà
Pyr	Pirè
Q	Quadrupol
QFFs	Filtres de fibra de quars
QqQ	Triple quadrupol
Q-TOF	Quadrupol amb temps de vol
Qtrap	Quadrupol amb trampa iònica
SIM	Selecció d'ions específics
SPME	Microextracció en fase sòlida
TD	Desorció tèrmica
TOF	Temps de vol
UHPLC	Cromatografia de líquids d'ultra resolució
USAE	Extracció assistida amb ultrasons
USEPA	Agència per a la protecció del medi ambient dels Estats Units
UV	Ultraviolada
VOCs	Compostos orgànics volàtils
XVPCA	Xarxa de Vigilància i Prevenció de la Contaminació Atmosfèrica



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

## **Annex II. Publicacions**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

Les publicacions que s'han obtingut de la present Tesi Doctoral són:

- Aragón, M.; Cuadras, A.; Rovira, E.; Marcé, RM.; Borrull, F., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter. Characterization and risk assessment in harbour area. Environ. Int. (to be submitted)*, (apartat 3.3.1).
- Aragón, M.; Marcé, RM.; Borrull, F., *Determination of phthalate and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurized liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Talanta*, 101 (2012) 473-478, (apartat 3.4.1).
- Aragón, M.; Borrull, F.; Marcé, RM., *Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method to determine phthalate and organophosphate esters from harbour air samples. J. Chromatogr. A*, 1303 (2013) 76-82, (apartat 3.4.2).
- Aragón, M.; Marcé, RM.; Borrull, F., *Determination of N-nitrosamines and nicotine in particulated material from air samples by pressurized liquid extraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry. Talanta*, 115 (2013) 896-901, (apartat 3.5.1).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ DE L'ATMOSFERA DEL PORT DE TARRAGONA  
Mireia Aragon Guiol  
Dipòsit Legal: T.77-2014