

Arnau Alsina Coll

**ANÀLISI D'HIDROCARBURS AROMÀTICS PRESENTS A
L'ATMOSFERA MITJANÇANT EXTRACCIÓ PER FLUIDS
PRESSURITZATS I ANÀLISI PER GC-MS**

Treball Fi de Grau

Dirigit per Laura Vallecillos Marsal

Tutoritzat per Francesc Borrull Ballarín

Grau de Química

Tarragona

2021



**UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI**

Índex de continguts

1.	Resum	4
2.	Introducció.....	5
2.1.	Contaminació de l'aire	5
2.2.	Hidrocarburs aromàtics policíclics	7
3.	Objectiu	11
4.	Part experimental.....	12
4.1.	Reactius i material utilitzats.....	12
4.2.	Mostreig.....	14
4.3.	Preparació de solucions	15
4.4.	Extraccions mitjançant líquids pressuritzats	18
4.5.	Preconcentració	20
4.6.	Cromatografia	21
5.	Resultats i discussió	23
5.1.	Identificació dels compostos	23
5.2.	Validació del mètode	25
5.3.	Aplicació del mètode	30
6.	Conclusions.....	33
7.	Bibliografia.....	34

Agraïments

Agraeixo als integrants que pertanyen al laboratori d'investigació 322 els quals formen l'equip d'investigació de química analítica CROMA, entre ells Joan Carles, Sergi, Mireia, Míriam, Nicole i Sílvia per fer el treball al laboratori senzill i facilitar-me ajuda si la necessitava.

Però sobretot agrair a la Laura i Óscar per donar-me explicacions sobre el funcionament dels instruments i guiar-me durant el treball.

1. Resum

En aquest treball es fa la determinació de 21 hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) en mostres d'aire del port de Tarragona utilitzant filtres de matèria particulada PM₁₀. Per l'anàlisi de les mostres s'utilitza extracció amb fluids pressuritzats (PLE) i cromatografia de gasos acoblada espectròmetre de masses (GC-MS). Les concentracions obtingudes dels 21 PAHs oscil·len entre els 0.01 ng/m³ i els 8.93 ng/m³. Els compostos més abundants són el pirè, el fluorantè, el crisè, el benzo(b)fluorantè, i el benzo(g,h,i)perilè, tots ells amb concentracions superiors a 3 ng/m³. Les concentracions obtingudes pel benzo(a)pirè, l'únic PAH que està regulat, es troben dins l'interval de 0.001 ng/m³ a 0.383 ng/m³.

In this project, it's done the determination of 21 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air samples from Tarragona harbour using PM₁₀ particulate matter filters. Pressurized fluid extraction (PLE) and gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-MS) are used for the analysis of the samples. The concentrations obtained from the 21 PAHs range from 0.01 ng/m³ to 8.93 ng/m³, the most abundant compounds are pyrene, fluoranthene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, and benzo(g,h,i)perylene, all with concentrations above 3 ng/m³. The concentrations obtained by benzo(a)pyrene, the only PAH that is regulated, range from 0.001 ng/m³ to 0.383 ng/m³.

2. Introducció

La contaminació de l'aire és un dels perills més grans que hi ha contra la salut humana i el medi ambient. Segons l'Organització Mundial de la Salut (OMS) durant el 2016 hi va haver més de 6 milions de morts prematures causades per la contaminació. Per tal de protegir la població i millorar la qualitat d'aire, l'OMS va crear una sèrie de mesures i resolucions contra aquest problema global.¹

Els contaminants són compostos químics que són emesos a l'atmosfera tant de manera natural com provinents d'activitats antropogèniques, en quantitats que van des de cent a milions de tones anualment. Les fonts naturals poden ser vàries com ara activitat biològica, incendis forestals, erupcions volcàniques i altres fonts geotèrmiques. Però el problema resideix en l'expansió de l'ús de combustibles fòssils per la industrialització, el transport, agricultura i tractament de residus.²

2.1. Contaminació de l'aire

La contaminació de l'aire és un dels riscos mediambientals més importants que afecten la salut humana, i també és reconegut com la segona preocupació mediambiental europea després del canvi climàtic per la (Comissió Europea, 2008).³

Per poder reduir la contaminació de l'aire i tot l'impacte que pot produir, s'ha de tenir una bona comprensió de les fonts d'emissió dels contaminants, el seu transport i difusió, així com les transformacions químiques que pateixen a l'atmosfera. Tampoc oblidar com afecten tant a les persones, animals, ecosistemes, el clima i conseqüentment l'economia.⁴

Els contaminants no afecten a tota la població per igual, sinó que hi ha grups que són més susceptibles a aquest, com els nens, gent d'edat avançada, dones embarassades i gent amb malalties de naixement. També s'ha de tenir en compte l'exposició de la persona als contaminants, no és la mateixa si es viu en una gran ciutat on hi ha molt de moviment de vehicles i indústries, o en un poble rural.⁵

La contaminació atmosfèrica pot afectar a la salut de les persones directament, per deposició pulmonar o per l'absorció de químics inhalats. També pot afectar de manera indirecta per la deposició de contaminants sobre l'ecosistema, plantes i animals, fent

que els químics entrin dins la cadena alimentaria, i a la vegada perjudicar la qualitat de vida de l'ecosistema.² Entre alguns dels problemes que poden donar els contaminants atmosfèrics es troben malalties respiratòries, malalties cardiovasculars, asma i al·lèrgies.⁵

Els contaminants presents a l'atmosfera es poden classificar en dues categories, primaris o secundaris. Els contaminants primaris són aquells que s'emeten directament a l'atmosfera. Mentre que, els secundaris es formen a l'atmosfera com a resultat de la reacció química d'un contaminant precursor (primari) amb altres elements presents a l'atmosfera.¹ A la *Taula 1* es poden veure els contaminants atmosfèrics més comuns.

Taula 1. Classificació d'alguns contaminants segons l'OMS.⁵

Primaris	Secundaris
Matèria particulada (PM)	PM (formada a l'atmosfera)
Carbó negre (BC)	Ozó (O ₃)
Òxids de sofre (SO _x)	Compostos orgànics volàtils oxidats (VOCs)
Òxids de nitrogen (NO _x)	
Amoníac (NH ₃)	
Monòxid de carboni (CO)	
Metà (CH ₄)	
Compostos orgànics volàtils diferents del metà (NMVOCs)	
Alguns metalls	
Hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs)	

A la *Figura 1* es pot observar com les emissions de contaminants atmosfèrics primaris, tot i que el PIB (GDP) ha seguit pujant, han anat baixant al llarg dels anys en comparació amb els nivells de l'any 2000. Les emissions de SO_x han sigut les que més han disminuït des del 2000.

Tot i haver molts contaminants atmosfèric amb afectacions diverses al medi ambient o a la salut humana, aquest treball de fi de grau se centrarà en els hidrocarburs aromàtics policíclics, coneguts mundialment per les seves inicials en anglès "Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs". L'estudi es centrarà en analitzar mostres d'aire d'una zona pròxima al port de Tarragona, per tenir controlada l'emissió d'aquests compostos a l'atmosfera.

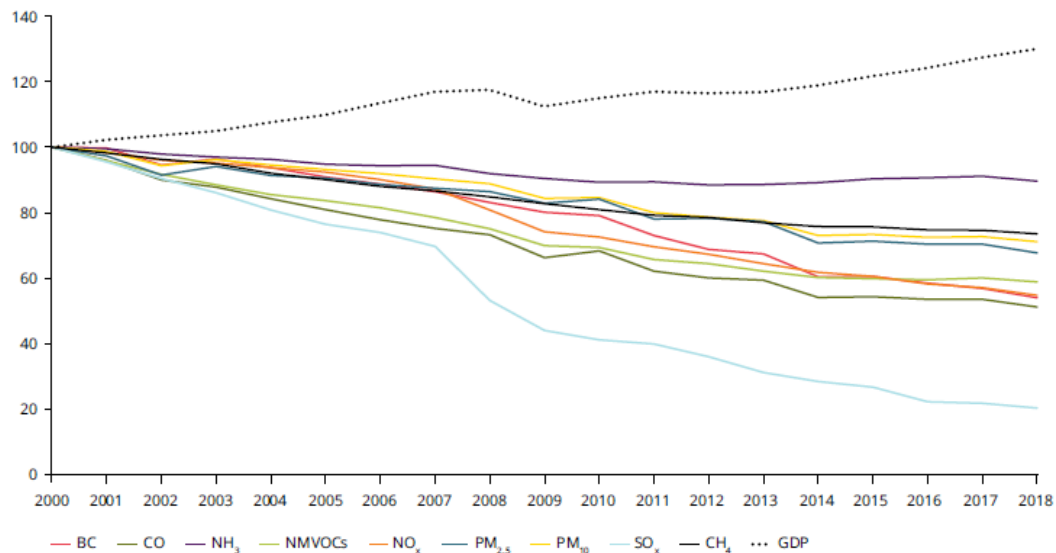


Figura 1. Evolució del percentatge de les emissions en l'EU-28 entre 2000-2018.⁵

2.2. Hidrocarburs aromàtics policíclics

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) són compostos orgànics hidrofòbics, els quals contenen dos o més anells aromàtics en diferents configuracions estructurals. Aquests compostos són majoritàriament coneguts per ser produïts de forma natural, volcans i incendis no provocats, o activitats antropogèniques durant processos incomplets de combustió de matèria orgànica a causa de la temperatura i el contingut d'oxigen no òptims, i elevada humitat.⁶

Els PAHs es poden classificar en dues categories; els PAHs lleugers que contenen fins a quatre anells dins la seva estructura i els PAHs pesats que contenen més de quatre anells, aquests últims són més estables i més tòxics en comparació als lleugers. Aquest només consisteixen en enllaços entre carboni i hidrogen per fer sistemes d'anells complexos, de forma linear, angular o de clúster.⁷

Hi ha diversos PAHs, tot i això, quasi totes les regulacions, anàlisis, i recerca es centren en un grup d'entre 14 i 21 PAHs. L'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (USEPA) ha categoritzat 16 PAHs com contaminants prioritaris basat en la seva possible exposició als humans, la seva toxicitat i la seva freqüència d'aparició de manera residual llocs que poden suposar un perill. Aquesta llista inclou els compostos següents:

acenaftè, benzo(ghi)perilè, crisè, acenaftilè, benzo(a)antracè, benzo(b)fluorantè, antracè, benzo(k)fluorantè, benzo(a)pirè, fluorantè, indè(1,2,3-cd)pirè, naftalè, fenantrè, dibenzo(a,h)antracè, fluorè, i pirè.⁸ Es pot observar l'estructura d'aquests compostos a la *Figura 2*.

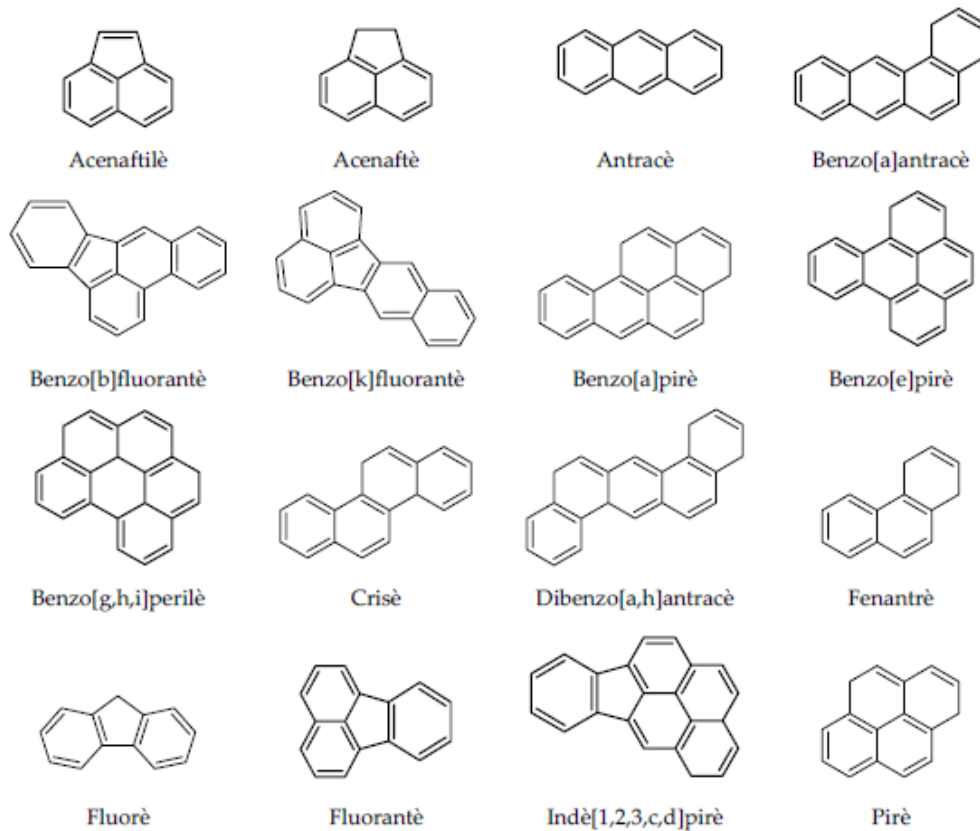


Figura 2. Estructura dels 16 PAHs prioritariis.

Al ser contaminants perillosos per la salut humana, aquests poden arribar al cos humà per inhalació, ingestió o per via cutània, ja que aquests es poden trobar tant per l'aire, medis aquàtics i medis terrestres, perquè el vent els pot transportar o es poden dipositar sobre aliments.⁹

El seu mecanisme de toxicitat interfereix amb la funció de les membranes cel·lulars i també amb els sistemes enzimàtics associats a la membrana. També està provat que els PAHs a concentracions elevades són compostos cancerígens i mutàgens, a la vegada tenen un potent efecte immunosupressor.⁸

Segons l'Agència Internacional de Recerca contra el Càncer (IARC), els PAHs classificats com a contaminants cancerígens són el benzo(a)pirè, naftalè, crisè, benzo(a)antracè, benzo(k)fluorantè, benzo(j)fluorantè, dibenzo(a,h)antracè i el benzo(b)fluorantè.⁹ Tot i això, l'únic que està regulat i controlat anualment per una directiva europea sobre la qualitat de l'aire 2004/107/CE,¹⁰ transcrita per el reial decret 102/2011,¹¹ és el benzo(a)pirè, amb una concentració màxima d'1 ng/m³ en matèria particulada <10 µm (PM₁₀).⁵

En la *Figura 3* i *Figura 4* es pot veure els diferents països que conformen l'EU i les concentracions de benzo(a)pirè (ng/m³) que es van trobar durant el 2018. Tant Hongria, Bulgària, Txèquia i Croàcia superen el límit establert d'1 ng/m³, però Eslovàquia el triplica i Polònia quasi en quintuplica. El valor més gran donat per una estació va ser a Polònia assolint-se els 18,3 ng/m³, i per raons representatives no s'ha afegit a les gràfiques.⁵

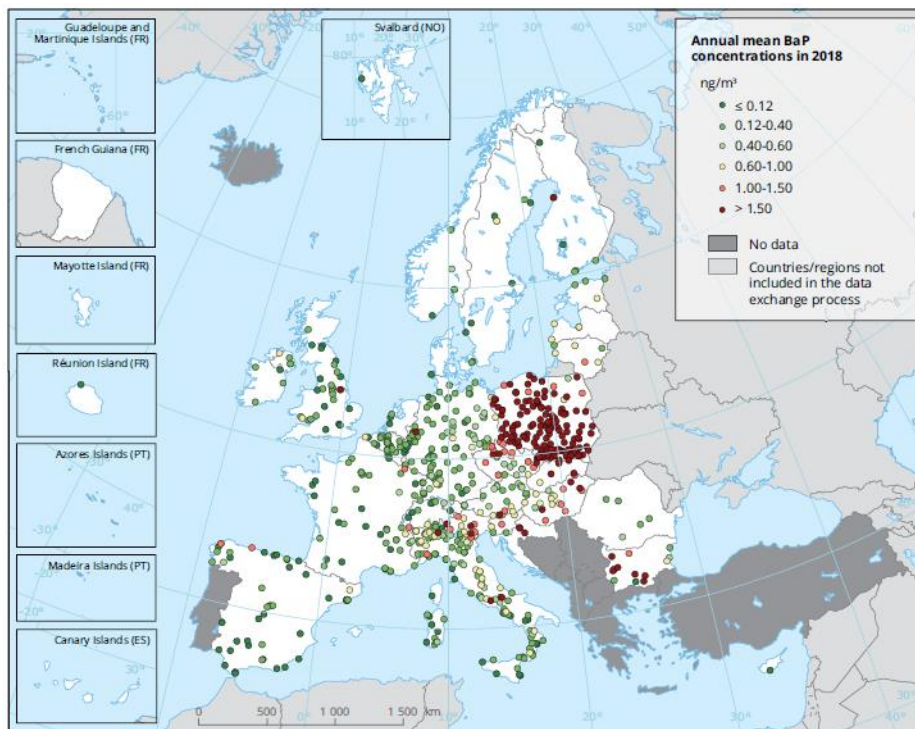


Figura 3. Concentracions de BaP i nombre d'estacions dels diferents països a Europa el 2018.⁵

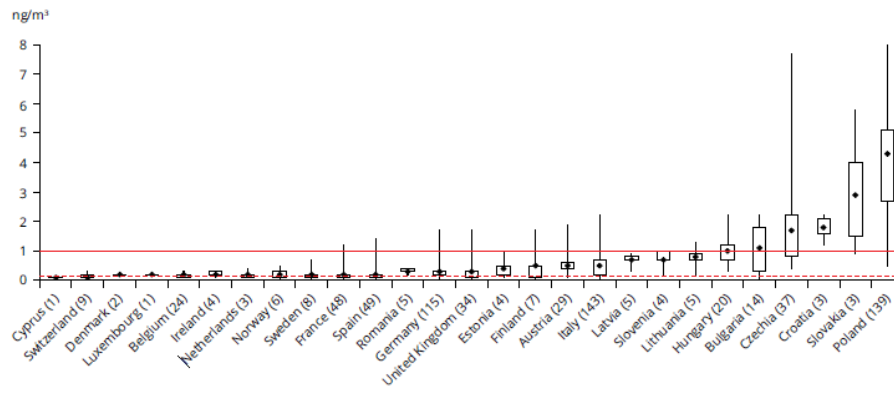


Figura 4. Concentracions de BaP i nombre d'estacions dels diferents països a Europa el 2018.⁵

3. Objectiu

L'objectiu d'aquest treball de fi de grau és l'obtenció de dades referents a la qualitat de l'aire de l'atmosfera del port de Tarragona. Per aconseguir-ho, s'ha validat un mètode analític per la determinació d'hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) en matèria particulada PM₁₀, que havia estat optimitzat prèviament. El mètode s'ha utilitzat per a la determinació de PAHs en mostres de filtres PM₁₀ de l'àrea del port de Tarragona recol·lectades al llarg de l'any 2020.

4. Part experimental

Com que els PAHs tenen una estructura tèrmicament estable, fa que generalment tinguin uns punts de fusió i ebullició elevats i una pressió de vapor baixa. A l'atmosfera estan distribuïts entre fase particulada i fase gasosa, també s'ha de tenir en compte que aquesta partició està condicionada per diversos factors com la temperatura, vent, precipitacions, humitat, entre d'altres. Tot i això, la tendència és que els PAHs lleugers estiguin en fase gasosa i els PAHs pesats estiguin en fase particulada.¹² El mètode d'anàlisi que s'utilitzarà per determinar la concentració dels PAHs que es troben a la *Taula 2*, ja ha estat optimitzat amb anterioritat i s'aplicarà a la determinació d'aquests compostos en la fase particulada (PM₁₀).¹³

4.1. Reactius i material utilitzats

Els dissolvents utilitzats per l'extracció dels anàlits i per la preparació de les solucions son diclorometà (DCM) i n-hexà, els dos amb un grau de puresa >99.9 % per GC procedent de J.T. Baker (Deventer, de Països Baixos). Per la neteja de material també s'utilitza iso-propanol de Chem-Lab (Zedelgem, de Bèlgica). La dimetilformamida (DMF) s'utilitza per evitar que els components més volàtils s'evaporin al rotavapor, i la subministrada Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). El nitrogen i l'heli, per l'instrument PLE i per la cromatografia de gasos respectivament, amb una puresa de 99.999 % els ha proporcionat per Carburos Metálicos (El Morell, Tarragona, Espanya).

Les solucions de patrons interns deuterats naftalè- d₈, acenaftè- d₁₀, fenantrè-d₁₀, crisè- d₁₂, perilè-d₁₂ estaven en estoc a 2000 ppm cadascuna. Els compostos d'interès són el benzo(e)pirè, 1-metilfenantrè, 2-metilfenantrè, benzo(j)fluorantè, 9-metilfenantrè, i un mix de PAHs que conté: acenaftè, benzo(ghi)perilè, crisè, acenaftilè, benzo(a)antracè, benzo(b)fluorantè, antracè, benzo(k)fluorantè, benzo(a)pirè, fluorantè, indè(1,2,3-cd)pirè, naftalè, fenantrè, dibenzo(a,h)antracè, fluorè, i pirè. Tots són comprats a Sigma-Aldrich exceptuant del 9-metilfenantrè que estava en estoc al laboratori en una solució de 1000 ppm en hexà. A la *Taula 2* es mostra el patró intern utilitzat per fer les rectes de calibratge en funció del compost d'interès.

Taula 2. Cada patró intern deuterat relacionat amb els compostos d'interès.

Patrons interns deuterats	Compostos d'interès
D8-Naftalè	Naftalè
	Acenaftilè
D10-Acenaftè	Acenaftè
	Fluorè
D10-Fenantrè	Fenantrè
	Antracè
	2-Metilfenantrè
	9-Metilfenantrè
	1-Metilfenantrè
	Fluorantè
D12-Crisè	Pirè
	Benzo(a)antracè
	Crisè
	Benzo(b)fluorantè
	Benzo(j)fluorantè
	Benzo(k)fluorantè
D12-Perilè	Benzo(e)pirè
	Benzo(a)pirè
	Indè(1,2,3-cd)pirè
D12-Perilè	Dibenzo(a,h)antracè
	Benzo(g,h,i)perilè

Per les filtracions de les extraccions dels anàlits s'utilitzen una xeringa de 10 mL i un filtre de disc de politetrafluoroetilè (PTFE) de 0,22 µm de Scharlab (Sentmenat, Barcelona, Espanya). El material que s'utilitza durant la part experimental s'ha de netejar per triplicat i amb els dissolvents corresponents a cada etapa, tal com mostra la *Taula 3*.

Taula 3. Neteja de material durant la part experimental.

Material	Tipus de neteja
Pretractament de mostra	- 3 vegades Iso-propanol - 3 vegades Diclorometà
Preparació patrons	- 3 vegades Iso-propanol - 3 vegades Diclorometà - 3 Hexà
Vials PLE	- 3 vegades Iso-propanol - 3 vegades Diclorometà
Cel·les PLE	- 20 min Iso-propanol a l'ultrasons

4.2. Mostreig

Per la presa de mostra d'aire del port de Tarragona es va optar per un mètode de mostreig actiu, utilitzant el captador d'aire de grans volums *TE-6070 PM10* de Tisch Environmental Inc., Village of Cleves, Ohio, USA (*Figura 5*).

Es va bombejar aire durant 24 hores fins a obtenir un volum total de 1000 m³ sobre un filtre de fibra de quars de 20 cm x 25 cm de PM₁₀ (Whatman, Maidstone, UK) (QFFs) on quedaran els anàlits retinguts (*Figura 6*).¹⁴ Es mantenen els QFFs per sota -20 °C fins al moment de començar la seva extracció. Un cop ja és te la mostra, no és suficient per analitzar-la, ja que els contaminants es troben a uns nivells baixos de concentració en l'atmosfera serà necessària la seva preconcentració per enriquir la mostra.¹⁵



Figura 5. TE-6070 PM10 High Volume Air Sampler

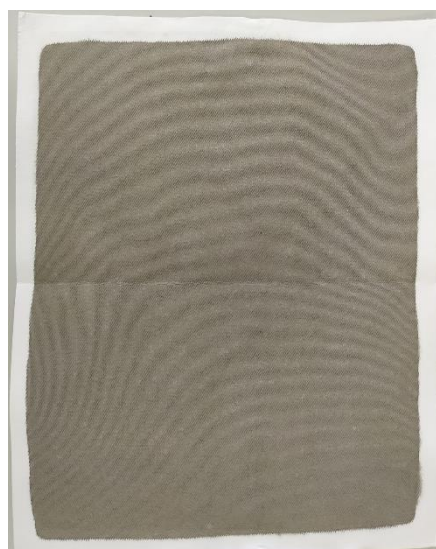


Figura 6. Filtre de fibra de quars (QFFs) de PM₁₀

4.3. Preparació de solucions

La preparació de la solució de patrons interns de 50 ppm es va fer en un matràs aforat de 5mL (1), a partir de les solucions mare individuals de cada patró intern de 2000 ppm. El material a utilitzar es va netejar com s'indica a la *Taula 3*.

$$(1) 5\text{mL sol. patró} \times \frac{50\mu\text{g sol. patró}}{1\text{mL sol. patró}} \times \frac{1\text{mL sol. mare}}{2000\mu\text{g sol. mare}} \times \frac{1000\mu\text{L}}{1\text{mL}} \\ = 125\mu\text{L sol. mare}$$

Es treballa sempre dins de la vitrina, s'afegeix 125 µL de cada patró intern deuterat al matràs de 5 mL i es fa servir hexà per enrasar. Un cop preparades totes les solucions s'emmagatzemen dins la nevera en un pot ambar, i es reforça el tap amb parafilm perquè no s'evaporin els compostos més volàtils.

Es fa la preparació de la solució de tots els compostos a 100 ppm i posteriorment un altre de 10 ppm. Exceptuant de l'1-Metilfenantrè i el 2-Metilfenantrè, ja que inicialment es troben a 10 ppm i s'utilitzaran separatament dels altres compostos. A la *Taula 4* es poden observar les concentracions inicials de cada anàlit d'interès que es troben al laboratori.

Taula 4. Concentracions inicials de cada compost al laboratori.

Compostos	Concentració (ppm)
9-Metilfenantrè	1000
Benzo(e)pirè	100
2-Metilfenantrè	10
1-Metilfenantrè	10
Benzo(j)fluorantè	2000
Mix de PAHs restants	2000

$$(2) 5\text{mL sol. } 100\text{ppm} \times \frac{100\mu\text{g sol. } 100\text{ppm}}{1\text{mL sol. } 100\text{ppm}} \times \frac{1\text{mL sol. mare}}{2000\mu\text{g sol. mare}} \times \frac{1000\mu\text{L}}{1\text{mL}}$$

$$= 250\mu\text{L sol. mare}$$

$$(3) 5\text{mL sol. } 100\text{ppm} \times \frac{100\mu\text{g sol. } 100\text{ppm}}{1\text{mL sol. } 100\text{ppm}} \times \frac{1\text{mL sol. mare}}{1000\mu\text{g sol. mare}} \times \frac{1000\mu\text{L}}{1\text{mL}}$$

$$= 500\mu\text{L sol. mare}$$

Primer es prepara la solució de 100 ppm, es pipetegen 250 µL de Benzo(j)fluorantè (2) i del MIX de PAHs també, seguidament es pipetegen 500 µL de 9-Metilfenantrè (3), i finalment s'enrasa amb hexà. El següent és la preparació de la solució de 10 ppm a partir de la de 100 ppm i del Benzo(e)pirè.

$$(4) 5\text{mL sol. } 10\text{ppm} \times \frac{10\mu\text{g sol. } 100\text{ppm}}{1\text{mL sol. } 100\text{ppm}} \times \frac{1\text{mL sol. mare}}{100\mu\text{g sol. mare}} \times \frac{1000\mu\text{L}}{1\text{mL}}$$

$$= 500\mu\text{L sol. mare}$$

Es pipetegen 500 µL de la solució de 100 ppm i el Benzo(e)pirè també (4), i s'enrasa amb hexà. Per a la preparació de solucions patrons utilitzarem la solució de patrons interns a 50 ppm i les solucions de 100 i 10 ppm dels compostos. Per a la recta patró es preparen diferents solucions en concentracions entre 0.0005 ppm i 10 ppm, i cada una d'elles tindrà una concentració constant de 1 ppm de patró intern.

$$(5) 2\text{mL sol. patró} \times \frac{1\mu\text{g sol. patró}}{1\text{mL sol. patró}} \times \frac{1\text{mL sol. patró intern}}{50\mu\text{g sol. patró intern}} \times \frac{1000\mu\text{L}}{1\text{mL}}$$

$$= 40\mu\text{L sol. patró intern}$$

Es preparen tretze solucions de diferents concentracions, per sota d'1 ppm es fan onze solucions a 0.0005, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 ppm i per sobre d'1 ppm es fan dues solucions a 5 i 10 ppm. En cada matràs de 2 mL si afegiran 40 µL de patró intern (5). En el cas d'1-Metilfenantrè i del 2-Metilfenantrè en les solucions de 5 i 10 ppm, no es barregen amb els altres compostos sinó que es fan a part en inserts de 100 µL.

Per la preparació de les solucions per les rectes patró és necessari preparar solucions intermèdies a partir de la solució de 10 ppm per arribar fins a 0.0005 ppm. Per això es preparen solucions d'1, 0.1 i 0.005 ppm. A la *Taula 5* es pot observar el volum que s'ha d'agafar de cada solució intermèdia per obtenir la concentració desitjada per les construccions de les rectes, i afegint els 40 µL de patró intern a cada una. Un cop les solucions han estat preparades es traspassen les a vials de 2 mL de color ambar i es posen a la nevera, cobrint el tap amb parafilm.

Taula 5. Taula amb les dades de cada solució patró.

Concentració Recta (ppm)	Concentració solució (ppm)	Volum solució (µL)
0.0005	0.005	100
0.001	0.01	100
0.002	0.01	200
0.005	0.01	500
0.01	1	10
0.02	1	20
0.05	1	50
0.1	1	100
0.2	10	40
0.5	10	100
1	10	200
5	100	100
10	100	200

Per a les solucions patró de 5 **(11)** i 10 ppm **(12)** d'1-Metilfenantrè i del 2-Metilfenantrè, es preparen en un insert de 100 µL que van dins dels vials ambar de 2 mL.

$$\begin{aligned} \text{(11)} \quad 0.1\text{mL sol. patró} &\times \frac{5\mu\text{g sol. patró}}{1\text{mL sol. patró}} \times \frac{1\text{mL patró inter}}{50\mu\text{g patró intern}} \times \frac{1000\mu\text{L}}{1\text{mL}} \\ &= 10\mu\text{L patró intern} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(12)} \quad 0.1\text{mL sol. patró} &\times \frac{10\mu\text{g sol. patró}}{1\text{mL sol. patró}} \times \frac{1\text{mL patró inter}}{50\mu\text{g patró intern}} \times \frac{1000\mu\text{L}}{1\text{mL}} \\ &= 20\mu\text{L patró intern} \end{aligned}$$

En el cas de les solucions de 10 ppm s'afegeixen 100 µL del compost a l'insert i 20 µL del patró intern, els dos compostos es fan per separat. Per les solucions de 5 ppm, s'introdueixen 50 µL del compost a l'insert, després 10 µL del patró intern i finalment s'afegeixen 40 µL d'hexà.

4.4. Extraccions mitjançant líquids pressuritzats

Un cop ja es tenen les solucions patró preparades, es fan les extraccions dels nou filtres de PM₁₀ que s'han obtingut al llarg de l'any mitjançant líquids pressuritzats (PLE), els filtres corresponen als mesos de Març, Maig, Juny, Juliol, Agost, Setembre, Octubre, Novembre i Desembre del 2020.

El primer que es fa és netejar els vials de recol·lecció del PLE amb isopropanol i diclorometà, també es netegen les cel·les de 11 mL d'extracció del PLE, però aquestes es netegen a l'ultrasons amb Isopropanol durant 20 minuts.

Es preparen les cel·les (*Figura 7*), posant un filtre al tap de sota la cel·la per evitar que possibles partícules entressin a l'equip, llavors aquest s'enrosca al tub central de la cel·la i amb l'ajuda d'un embut s'afegeix una cullerada de terra de diatomea (DE) (material inert).

El pas següent és trossejar, amb unes tisores prèviament netejades amb acetona, els QFFs. Els QFFs es divideixen per la meitat, una meitat es guarda i l'altre es trosseja i es comprimeix dins del tub de la cel·la d'extracció, es torna a posar una cullerada de terra de diatomea i s'enrosca el tap de dalt.



Figura 7. Cel·la d'11mL d'extracció del PLE.

Per a l'extracció dels anàlits s'utilitza el sistema PLE: *ASE® 350 WITH DIONIUM™ COMPONENTS SMARTRUN™ SYSTEM & SOLVENT SAVER SYSTEM* (Dionex, Sunnyvale, Ca, USA)(*Figura 8*). Abans de començar amb l'extracció es fa un *RINSE* a l'instrument fent passar per tots els tubs el dissolvent que s'utilitzarà per així netejar i posar a punt l'equip per l'extracció.



Figura 8. ASE® 350.

L'extracció es duu a terme en 3 cicles amb 5 minuts de preescalfament i 5 minuts de temps estàtic, amb una temperatura d'extracció de 120 °C. Com a dissolvent per a l'extracció s'utilitza diclorometà i es treballa amb nitrogen per pressuritzar la cel·la a una pressió de 1500 psi, una purga de nitrogen de 120 segons i un volum de neteja del 100 %.

Un cop s'ha finalitzat l'extracció de tots els QFFs es guarden els vials de recollida (Figura 9) al congelador per la seva posterior preconcentració.

4.5. Preconcentració

Es treuen les extraccions dels QFFs que estaven al congelador, i es deixen uns minuts a temperatura ambient. Es poden observar algunes agrupacions de gel a l'extracte, per evitar la traces d'aigua en l'anàlisi, per això es filtren les extraccions. Abans de començar amb la preconcentració de la mostra es neteja tot el material com indica la *Taula 3*.

Es passa el líquid del vial d'extracció a un vas de precipitats i s'arrossega per triplicat amb diclorometà possibles anàlits que quedin al vial. Es filtra del vas de precipitats al matràs de fons rodó amb una xeringa de 10 mL i un filtre de disc PTFE de 0,22 µm (Figura 10), es neteja el vas per triplicat amb diclorometà i es fa un últim filtrat amb aquest, i finalment es fa una passada amb aire amb la xeringa per arrossegar els possibles anàlits que quedin al filtre de disc.



Figura 9. Vial de recollida del PLE.



Figura 10. Filtració amb xeringa i filtre de disc.

Abans de pre-concentrar s'afegeixen 400 µL de dimetilformamida per evitar que s'evapori fins a la sequedat i es rotavapora (Buchi R-114) fins que queda aproximadament una gota d'extracte d'un color groguenc. Amb l'ajuda d'una pipeta Pasteur de vidre, la gota d'extracte es passa a un matràs aforat d'1 mL, i s'afegeixen 20 µL de la solució de patrons interns de 50 ppm i s'enrasa amb diclorometà, arrossegant tot el possible del matràs de fons rodo per evitar pèrdues d'anàlits. I finalment es guarda a la nevera en un vial ambar de 2 mL i el tap es protegeix amb parafilm.

4.6. Cromatografia

Per fer l'anàlisi dels PAHs, ens interessa la determinació individual de cada contaminant seleccionat a concentracions baixes, el mètode analític triat és la cromatografia de gasos (GC) acoblada a un detector de masses (MS). La GC ens proporcionarà la separació dels compostos d'interès obtenint-se pics cromatogràfics amb una bona resolució. Mentre que el MS ens permetrà obtenir una bona selectivitat i sensibilitat, la qual cosa serà crucial per garantir la robustesa de la identificació i quantificació dels compostos d'interès que es troben a la *Taula 2*, com ha finalitat d'obtenir límits de detecció (LODs) més baixos.¹²

Un cop s'han fet totes les extraccions i preconcentracions de les mostres ja podem posar els vials al cromatògraf i començar amb les punxades. Les mostres són analitzades en *GCMS-QP2010 Ultra High-Performance Gas Chromatograph (Figura 11)* equipat amb un injector automàtic i un espectròmetre de masses amb ionització per impacte electrònic i quadrupol simple com analitzador (Shimadzu Corporation, Izasa S.A., Madrid, Espanya).

S'utilitza una columna capil·lar Zebron ZB-50, 50% Fenil-50% Dimetilpolisiloxà (30 m x 0,25 µm x 0,25 µm) de Phenomenex (Torrance, CA, USA). Per l'anàlisi el volum injectat és de 1 µL en mode splitless, a un flux de 1.2 mL/min d'heli com a gas portador. Es treballa amb una columna capil·lar ZB-50 la qual és mitjanament polar, per així poder separar i quantificar els pics dels isòmers benzo(b)fluorantè, benzo(j)fluorantè i benzo(k)fluorantè.



Figura 11. GCMS-QP2010 Ultra High-Performance Gas Chromatograph.

La temperatura de l'injector és programada a 300°C, i el programa de temperatura del forn comença inicialment a 80 °C i augmenta fins a 320 °C a 15 °C/min, un cop a aquesta temperatura el forn és manté 15 minuts a 320 °C.

L'espectròmetre de masses va adquirint les dades de l'anàlisi en mode d'escombratge selectiu d'ions en anglès *Selected Ion Monitoring (SIM)* amb una energia d'impacte d'electrons de 70 eV. Al treballar en SIM es millorarà la sensibilitat i selectivitat del mètode evitant-se la detecció de compostos que no interessin i disminuint-se la línia base dels cromatogrames. A la *Taula 6* es poden observar els ions seleccionats en cada interval de temps pel mètode SIM. La temperatura de la font d'ions és 230 °C i la temperatura de la interfície és de 280 °C. El temps de tall del dissolvent està marcat a 4 minuts.

Taula 6. Mètode SIM amb el GC-MS.

Comença (min)	Finalitza (min)	Ions
4.00	7.00	136-108-68-128-102-64
7.00	8.50	152-126-76-164-80-66-153-160
8.50	10.00	166-139-83
10.00	12.00	188-94-80-178-152-89-192-165-176
12.00	14.00	202-101-88-87
14.00	16.00	228-240-120-114-113-106-101
16.00	20.00	252-126-113-112-264-132-130
20.00	30.00	276-138-125-278-139-126-124

5. Resultats i discussió

5.1. Identificació dels compostos

Per identificar els compostos i comprovar que els temps de retenció, l'ió quantificador i els ions qualificadors dels compostos d'interès es mantenen es va punxar 1 μL de les solucions patró de concentració més alta, les de 10 ppm, amb el MS en mode d'escombratge total (full SCAN) aplicant l'interval de masses 50-500 m/z. A la Figura 12 es mostra el cromatograma en full SCAN del MIX de PAHs. Per identificar correctament el compost es mira el temps de retenció, després l'ió quantificador (el més abundant) i per assegurar de què no és qualsevol compost que comparteix l'ió quantificador amb el compost d'interès, es seleccionen uns ions qualificadors. També es té en compte l'abundància relativa dels ions qualificadors respecte els quantificadors es mantingui constant. A la *Taula 7* es recullen els paràmetres d'identificació de cada compost d'interès.

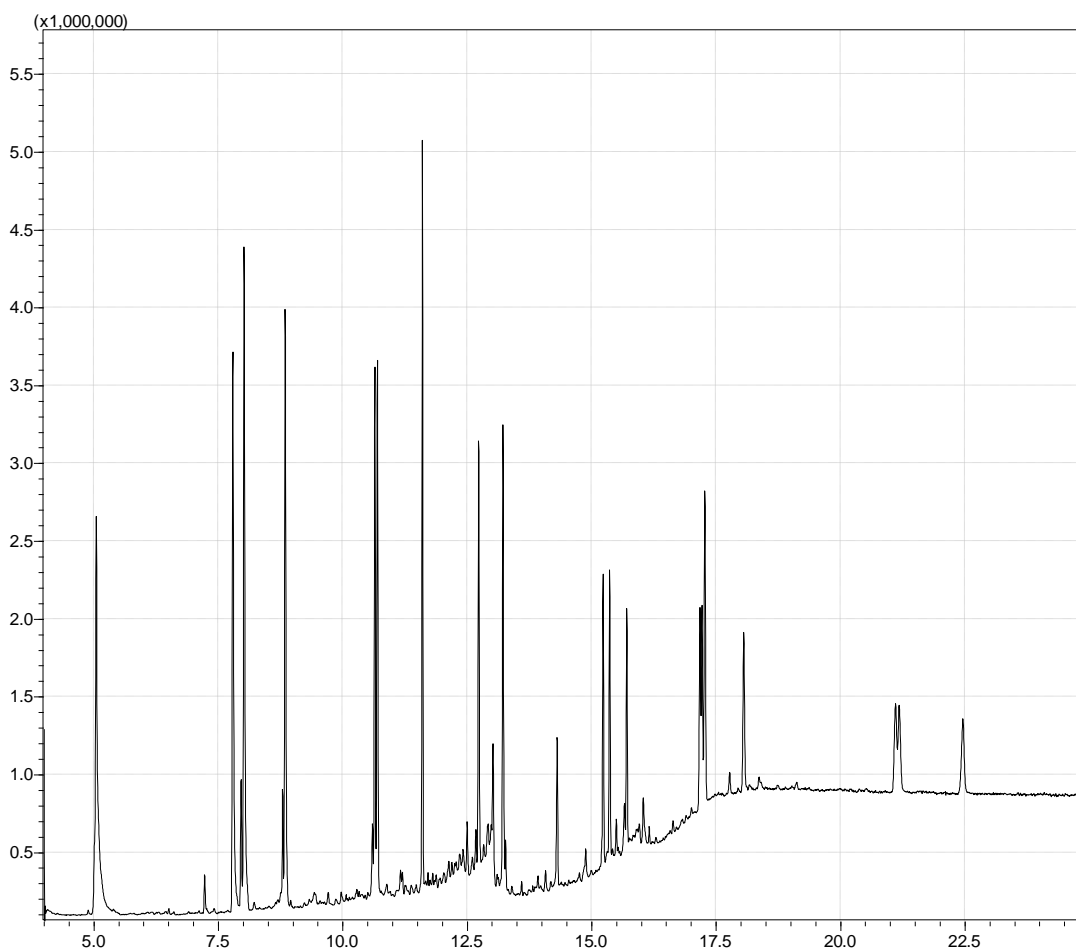


Figura 12. Cromatograma corresponen a SCAN de la solució de 10ppm en hexà.

Una vegada fixats els paràmetres d'identificació i quantificació de cadascun dels compostos d'interès, es va crear el mètode de SIM perquè el MS en funció dels intervals de temps que es mostren a la *Taula 6* adquirís uns ions o uns altres. Tot seguit, a la *Figura 13*, es mostra el cromatograma en mode SIM del MIX de PAHs.

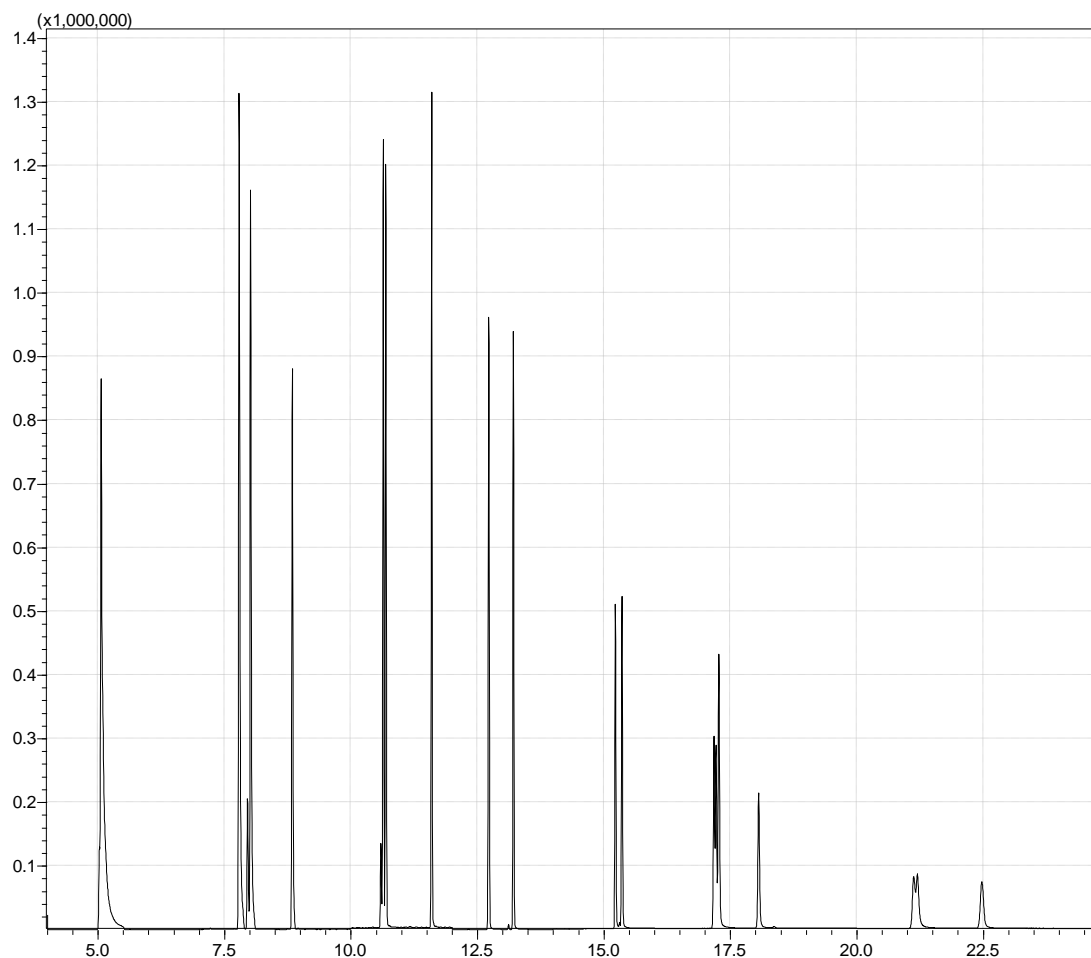


Figura 13. Cromatograma corresponen a SIM de la solució de 10ppm en hexà.

Per identificar els compostos i determinar els temps de retenció de cada un s'utilitza el SIM amb els intervals de temps especificats a la *Taula 6*, els valors obtinguts es recullen a la *Taula 7*. Per fer-ho s'ha punxat la solució de 10 ppm, la de més alta concentració per així tenir el millor senyal possible per a cada compost i identificar-los el millor possible. Per identificar-los primer es mira el temps de retenció, després l'ió quantificador i per assegurar de què no és qualsevol compost que comparteix l'ió quantificador amb el compost d'interès, es comprova amb els ions qualificadors.

Taula 7. Temps de retenció, ions quantificadors i qualificadors, i percentatge d'abundància relativa de cada ió qualificador.

Compost	t _R (min)	Ió quantificador	Ions qualificadors	Ratio
d8-naftalè	5.01	136	108-68	10-9
naftalè	5.04	128	102-64	9-8
acenaftilè	7.79	152	126-76	4-15
d10-acenaftè	7.94	164	80-66	28-10
acenaftè	8.02	153	126-76	5-26
fluorè	8.84	166	139-83	9-7
d10-fenantrè	10.60	188	94-80	19-20
fenantrè	10.64	178	152-89	16-15
antracè	10.70	178	152-89	13-17
2-metilfenantrè	11.37	192	165-176	20-3
9-metilfenantrè	11.59	192	165-94	20-15
1-metilfenantrè	11.63	192	165-176	12-3
fluorantè	12.73	202	101-88	24-11
pirè	13.21	202	101-88	28-9
benzo(a)antracè	15.23	228	101-114	11-22
d12-crisè	15.31	240	120-106	24-19
crisè	15.36	228	101-113	12-20
benzo(b)fluorantè	17.17	252	126-113	22-12
benzo(j)fluorantè	17.22	252	126-113	25-10
benzo(K)fluorantè	17.27	252	126-112	20-9
benzo(e)pirè	17.96	252	126-113	20-14
benzo(a)pirè	18.05	252	126-113	24-15
d12-perilè	18.29	264	132-118	22-12
dibenzo(a,h)antracè	21.10	278	139-125	24-8
indèl(1,2,3-cd)pirè	21.18	276	138-125	24-5
benzo(g,h,i)perilè	22.46	276	138-125	31-5

5.2. Validació del mètode

Per la validació del mètode el primer que es fa és comprovar un blanc del QFF de PM₁₀ utilitzats pel mostreig dels anàlits. Repetim el mètode com si s'anés a analitzar una mostra nova, però utilitzant un filtre nou sense estrenar. Com es pot observar a la *Figura 14* no hi ha cap senyal que interfereixi en l'anàlisi cromatogràfica, ja que els pics corresponen als temps de retenció dels patrons interns deuterats de la *Taula 7*.

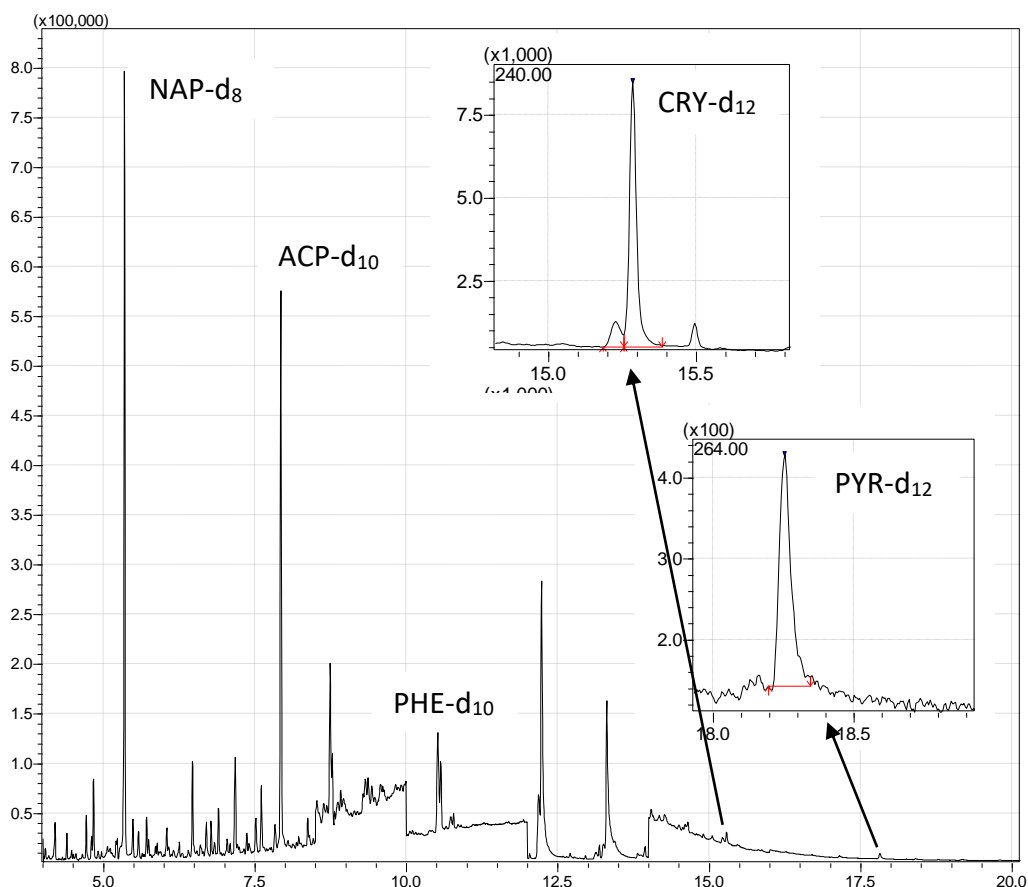


Figura 14. Cromatograma corresponent al blanc de QFF de PM₁₀.

Per poder calcular les recuperacions del mètode es procedeix a l'extracció d'un QFF en blanc de PM₁₀ al qual li hem afegit una concentració coneguda de la solució amb tots els PAHs. Més concretament, al QFF se li van afegir PAHs per obtenir una concentració final d'1 ppm i poder comparar els resultats amb els obtinguts al injectar directament al GC-MS la solució patró de la mateixa concentració. A la *Taula 8* es poden observar els valors de les recuperacions amb un interval de 43 % del benzo(a)antracè a 107 % del benzo(e)pirè.

En el cas del benzo(e)pirè és major de 100 % per l'efecte matriu, la GC normalment fa que augmenti el senyal que tens comparant patró amb mostra. Els valors que hi ha a la taula són recuperacions aparents que són la suma de l'efecte matriu (les mostres d'aire es consideren netes) i les recuperacions de l'extracció.

Tal com es diu a la part de preparació de solucions, es preparen tretze solucions patró d'entre 0.0005 ppm i 10 ppm, per així obtenir un interval de linealitat per a cada compost. S'ha treballat amb els 5 patrons interns deuterats que són el naftalè- d₈, acenaftè- d₁₀, fenantrè-d₁₀, crisè- d₁₂ i el perilè-d₁₂.

Per obtenir una bona linealitat en les rectes, en quasi tots els compostos els punts corresponents a concentracions superiors a 1 ppm s'han eliminat, ja que s'observava un canvi de la linealitat. Igual que les concentracions més baixes, no hi ha cap compost que s'hagi pogut quantificar a 0.0005 ppm, alguns no s'han pogut quantificar fins a 0.005 ppm. L'interval de linealitat i els coeficients de determinació (r^2) per a cada compost es troben a la *Taula 8*. A mode d'exemple, a la *Figura 15* es mostra la recta de calibratge del fluorantè amb un r^2 de 0,9998.

Taula 8. Interval de linealitat de les rectes i el coeficient de determinació.

Compost	Interval rectes (ppm)	r^2	Recuperacions (%)
Naftalè	0.001 - 1	0.9992	93
Acenaftilè	0.002 - 1	0.9996	87
Acenaftè	0.002 - 1	0.9991	80
Fluorè	0.001 - 1	0.9993	83
Fenantrè	0.002 - 1	0.9997	84
Antracè	0.002 - 1	0.9996	89
2-Metilfenantrè	0.002 - 1	0.9987	75
9-Metilfenantrè	0.002 - 1	0.9995	73
1-Metilfenantrè	0.002 - 1	0.9997	76
Fluorantè	0.002 - 0.2	0.9998	68
Pirè	0.002 - 0.2	0.9996	76
Benzo(a)antracè	0.002 - 0.2	0.9994	43
Crisè	0.001 - 1	0.9996	79
Benzo(b)fluorantè	0.002 - 1	0.9988	50
Benzo(j)fluorantè	0.002 - 1	0.9989	61
Benzo(k)fluorantè	0.002 - 1	0.9986	78
Benzo(e)pirè	0.002 - 0.1	0.9994	107
Benzo(a)pirè	0.002 - 1	0.9985	75
Indè(1,2,3-cd)pirè	0.005 - 1	0.9981	74
Dibenzo(a,h)antracè	0.005 - 1	0.9987	88
Benzo(g,h,i)perilè	0.005 - 1	0.9986	75

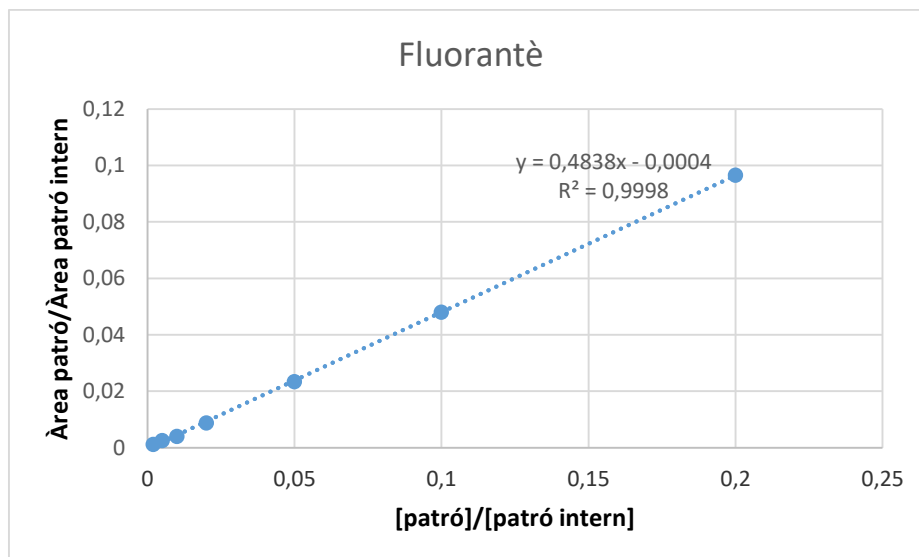


Figura 15. Recta patró corresponent al Fluorantè.

Tot seguit es van determinar els límits de detecció (LOD) i els límits de quantificació (LOQ) instrumentals de cada compost. El LOD es pot comprovar mirant els cromatogrames de concentració més baixa, 0.0005 ppm, i comprovar quins compostos es detecten amb una relació senyal-soroll de fons superior o igual a 3. Per al LOQ, s'ha triat el patró de concentració més baixa lineal a la recta. El interval obtingut dels LODs és de 0.0005 - 0.001 ppm i el interval dels LOQs és de 0.001 - 0.002 ppm tal com es pot observar a la *Taula 9*.

Els límits de detecció del mètode (LDM) i els límits de quantificació del mètode (LQM) es calculen a partir dels LODs i LOQs respectivament. Per al càlcul s'ha de tenir en compte la quantitat de volum d'aire mostrejat (1000 m³) i les recuperacions obtingudes. L'interval obtingut dels LDMs és de 0.0005 - 0.001 ppm i l'interval dels LOQs es de 0.001 - 0.002 ppm tal com es pot observar a la *Taula 9*.

Taula 9. Valors dels límits instrumentals i del mètode.

Compost	LOD (ng)	LOQ (ng)	LDM (ng/m ³)	LQM (ng/m ³)
Naftalè	0.0005	0.0010	0.0005	0.0010
Acenaftilè	0.0010	0.0020	0.0011	0.0023
Acenaftè	0.0010	0.0020	0.0013	0.0025
Fluorè	0.0005	0.0010	0.0006	0.0012
Fenantrè	0.0010	0.0020	0.0012	0.0024

Antracè	0.0010	0.0020	0.0011	0.0023
2-Metilfenantrè	0.0010	0.0020	0.0013	0.0027
9-Metilfenantrè	0.0010	0.0020	0.0014	0.0027
1-Metilfenantrè	0.0010	0.0020	0.0013	0.0026
Fluorantè	0.0010	0.0020	0.0015	0.0030
Pirè	0.0010	0.0020	0.0013	0.0026
Benzo(a)antracè	0.0010	0.0020	0.0023	0.0047
Crisè	0.0005	0.0010	0.0006	0.0013
Benzo(b)fluorantè	0.0010	0.0020	0.0020	0.0040
Benzo(j)fluorantè	0.0010	0.0020	0.0017	0.0033
Benzo(k)fluorantè	0.0010	0.0020	0.0013	0.0026
Benzo(e)pirè	0.0010	0.0020	0.0009	0.0019
Benzo(a)pirè	0.0010	0.0020	0.0013	0.0027
Indè(1,2,3-cd)pirè	0.0050	0.0100	0.0068	0.0136
Dibenzo(a,h)antracè	0.0050	0.0100	0.0057	0.0114
Benzo(g,h,i)perilè	0.0050	0.0100	0.0067	0.0134

Taula 10. Valors de reproductibilitat i repetibilitat del mètode per n=3 replicues pel patró de 0.05 ppm.

Compostos	Reproductibilitat (rsd %)	Repetibilitat (rsd%)
Naftalè	8	1
Acenaftilè	7	1
Acenaftè	4	2
Fluorè	5	1
Fenantrè	3	1
Antracè	6	3
2-metilfenantrè	7	4
9-metilfenantrè	13	3
1-metilfenantrè	9	7
Fluorantè	9	3
Pirè	10	3
Benzo(a)antracè	18	10
Crisè	5	3
Benzo(b)fluorantè	15	12
Benzo(j)fluorantè	18	8
Benzo(K)fluorantè	10	4
Benzo(e)pirè	10	4
Benzo(a)pirè	10	5
Dibenzo(a,h)antracè	18	11
Indè(1,2,3-cd)pirè	10	5
Benzo(g,h,i)perilè	17	12

5.3. Aplicació del mètode

Les concentracions de PAHs trobades a les mostres de PM₁₀ analitzades expressades en ng/m³ es troben a la *Taula 11*. En aquest estudi s'ha pogut comprovar la presència dels PAHs en PM₁₀, en a la *Taula 11* es mostra com quasi tots els compostos s'han detectat i quantificat. Exceptuant l'acenaftè que és l'únic compost que no s'ha detectat, ja que els seus valors es troben per sota del LDM.

Referent a l'únic PAH que està regulat que és el benzo(a)pirè, es pot observar que el seu valor més gran, 0.38 ng/m³, no s'apropa ni a la meitat del valor establert de 1 ng/m³ pel Reial Decret 102/2011.¹¹

Les concentracions totals dels diferents compostos al llarg de l'any 2020 oscil·len entre 0.01 ng/m³ de l'acenaftè i 8.93 ng/m³ del pirè, aquest últim amb una concentració bastant elevada amb comparació de la resta de compostos, ja que el segon compost amb la concentració més gran és el fluorantè amb 4.04 ng/m³. Es pot veure visualment les concentracions de cada compost i les totals mensual en la *Figura 16*, on el mes amb més emissions de PAHs és desembre (7.80 ng/m³) i el que té menys és octubre (2.45 ng/m³).

Taula 11. Valors de les concentracions obtingudes de les mostres.

Compost	LDM (ng/m ³)	LQM (ng/m ³)	Març (ng/m ³)	Maig (ng/m ³)	Juny (ng/m ³)	Juliol (ng/m ³)	Agost (ng/m ³)	Setembre (ng/m ³)	Octubre (ng/m ³)	Novembre (ng/m ³)	Desembre (ng/m ³)	Sumatori concentracions (ng/m ³)
Naftalè	0.0005	0.0010	0.21	0.14	0.15	0.19	0.22	0.22	0.13	0.23	0.13	1.62
Acenaftilè	0.0011	0.0023	0.08	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.10	1.14	1.79
Acenaftè	0.0013	0.0025	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Fluorè	0.0006	0.0012	0.01	0.01	0.01	0.01	0.69	0.69	0.01	0.01	0.01	1.46
Fenantrè	0.0012	0.0024	0.71	0.25	0.25	0.22	0.27	0.27	0.17	0.40	0.28	2.81
Antracè	0.0011	0.0023	0.17	0.14	0.15	0.18	0.10	0.10	0.13	0.15	0.35	1.47
2-Metilfenantrè	0.0013	0.0027	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.24
9-Metilfenantrè	0.0014	0.0027	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.12
1-Metilfenantrè	0.0013	0.0026	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.16
Fluorantè	0.0015	0.0030	0.60	0.39	0.39	0.36	0.43	0.43	0.29	0.62	0.54	4.04
Pirè	0.0013	0.0026	1.14	0.98	1.00	0.87	0.89	0.89	0.90	1.22	1.06	8.93
Benzo(a)antracè	0.0023	0.0047	0.49	0.16	0.14	0.13	0.21	0.21	0.11	0.52	0.53	2.49
Crisè	0.0006	0.0013	0.69	0.27	0.26	0.19	0.32	0.32	0.16	0.58	0.58	3.36
Benzo(b)fluorantè	0.0020	0.0040	0.51	0.22	0.16	0.24	0.28	0.28	0.13	0.67	0.86	3.37
Benzo(j)fluorantè	0.0017	0.0033	0.20	0.08	0.06	0.09	0.11	0.11	0.05	0.25	0.33	1.29
Benzo(k)fluorantè	0.0013	0.0026	0.14	0.05	0.04	0.05	0.06	0.06	0.02	0.19	0.25	0.86
Benzo(e)pirè	0.0009	0.0019	0.26	0.09	0.07	0.10	0.12	0.12	0.04	0.25	0.31	1.37
Benzo(a)pirè	0.0013	0.0027	0.28	0.07	0.05	0.07	0.13	0.13	0.03	0.28	0.38	1.41
Indè(1,2,3-cd)pirè	0.0068	0.0136	0.20	0.15	0.07	0.19	0.18	0.18	0.02	0.48	0.41	1.88
Dibenzo(a,h)antracè	0.0057	0.0114	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.21
Benzo(g,h,i)perilè	0.0067	0.0134	0.58	0.20	0.21	0.34	0.42	0.42	0.11	0.71	0.56	3.54
Sumatori concentracions (ng/m ³)	-	-	6.35	3.35	3.16	3.39	4.60	4.60	2.45	6.74	7.80	-

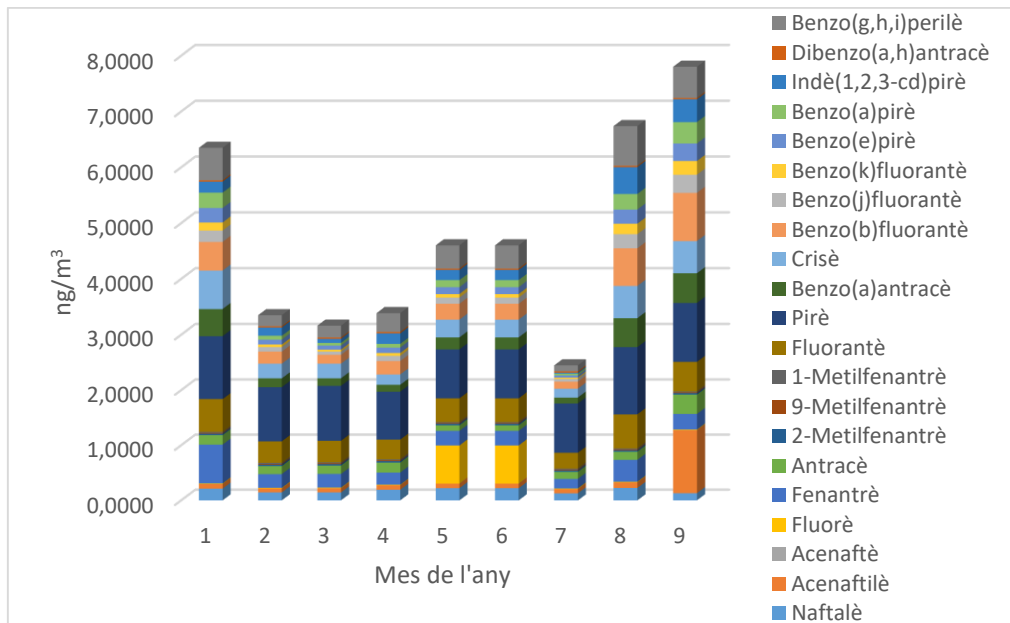


Figura 16. Concentracions dels compostos corresponents als mesos mostrejats.

Els valors de concentracions obtinguts corresponents a l'any 2020 es compararan amb els valors obtinguts el 2013 que estan recopilats a la tesi doctoral, Caracterització de l'atmosfera del port de Tarragona, de la Mireia Aragon.¹⁶

En l'estudi del 2020, la mitjana anual de la concentració de PAHs té un interval de 2.5 a 7.8 ng/m³, en canvi l'any 2013 l'interval és entre 0.9 a 5.9 ng/m³, el qual és significativament baix en comparació als valors obtinguts durant el 2020.

On s'ha pogut veure una gran diferència ha sigut en la contribució del benzo(a)pirè en el total de concentració de PAHs, durant el 2013 va tindre una contribució de 4-18 % en el total de PAHs, i durant el 2020 ha tingut entre 1-5 %.

Les concentracions màximes totals que es van obtenir a la zona del port durant el 2013, van ser de benzo(g,h,i)perilè, indè(1,2,3-cd)pirè, benzo(b)fluorantè, benzo(j)fluorantè, fenantrè, benzo(a)antracè, fluorantè i pirè amb valors de 8.89, 7.37, 5.91, 5.89, 5.55, 5.54, 5.28 i 5.27 ng/m³ respectivament, mentre que els valors màxims obtinguts per aquests compostos durant el 2020 són de 3.54, 1.88, 3.37, 1.29, 2.81, 2.49, 4.04 i 8.93 ng/m³ respectivament. Durant el 2020 es pot veure una clara baixada de les concentracions en comparació el 2013, exceptuant el pirè que quasi duplica la concentració del 2013.

6. Conclusions

Per aquest treball, s'ha aplicat un mètode basat en l'extracció mitjançant PLE seguit de GC-MS per la determinació de 21 PAHs en matèria particulada (PM_{10}) en mostres d'aire del port de Tarragona en diferents mesos de l'any 2020. El mètode d'extracció en qüestió dóna unes recuperacions majoritàriament per sobre del 70 % i permet la detecció dels 21 PAHs a nivells de baixos ng/m^3 .

Els resultats han acabat demostrant la presència d'aquest PAHs, exceptuant de l'acenaftè. Amb el mes de Desembre com a màxim en emissions de PAHs amb un valor de $7.80 ng/m^3$ i Octubre amb $2.45 ng/m^3$ com a valor mínim.

Per l'únic compost regulat de tots ells, que no hauria de superar el valor de $1ng/m^3$, el seu interval de concentració durant el llarg de l'any ha sigut $0.03 - 0.38 ng/m^3$. Tot i això, el correcte seria afegir els diferents compostos perillosos a la directiva europea i posteriorment a la directiva espanyola per així tenir-los a tots regulats, i contribuir a una millora tant per la salut humana com per la salut dels ecosistemes que estan exposats a emissions de PAHs.

Tot i que per fer un estudi més complet dels PAHs en matèria particulada també s'hauria de determinar les zones com ara el centre de Tarragona i les indústries que hi ha a la perifèria d'aquesta. Ja que per la zona de port, hi ha les emissions dels vehicles i maquinària i a més a més no és una zona molt urbanitzada, així que per saber quin impacte tindria contra la salut humana i l'ecosistema s'hauria de fer una anàlisi més extens i ampli dels PAHs.

7. Bibliografía

- (1) Maynard, R.; Krzyzanowski, M.; Vilahur, N.; Héroux, M.-E.; Europa, W. R. für. *Evolution of WHO Air Quality Guidelines: Past, Present and Future.*; 2017.
- (2) WHO. Air Quality Guidelines. **2000**, No. 3, 1–9.
- (3) Parlamento Europeo, C. de la U. E. Directiva 2008/50/CE Del Parlamento Europeo y Del Consejo Relativa a La Calidad Del Aire Ambiente y a Una Atmósfera Más Limpia En Europa. *D. Of. la Unión Eur. Ser. L* **2008**, No. 152, 11 de junio, 1–44.
- (4) Gaviria Garcés, C.; Muñoz M., J.; González, G. Contaminación Del Aire y Vulnerabilidad de Individuos Expuestos: Un Caso de Estudio Para El Centro de Medellín. *Fac. Nac. Salud Pública El Escen. para la salud pública desde la Cienc.* **2012**, 30 (3), 315–327.
- (5) EEA. *Air Quality in Europe - 2020 Report*; 2020.
- (6) Paris, A.; Ledauphin, J.; Poinot, P.; Gaillard, J. L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fruits and Vegetables: Origin, Analysis, and Occurrence. *Environ. Pollut.* **2018**, 234, 96–106.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.028>.
- (7) Zedeck, M. S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Environ. Pathol. Toxicol.* **2017**, 3 (5–6), 537–567. <https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1339841>.
- (8) Mojiri, A.; Zhou, J. L.; Ohashi, A.; Ozaki, N.; Kindaichi, T. Comprehensive Review of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Sources, Their Effects and Treatments. *Sci. Total Environ.* **2019**, 696, 133971.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>.
- (9) Abdel-Shafy, H. I.; Mansour, M. S. M. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impact, Effect on Human Health and Remediation. *Egypt. J. Pet.* **2016**, 25 (1), 107–123.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
- (10) Cee, R.; Del, N. DIRECTIVA 2004/107/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL

CONSEJO de 15 de Diciembre de 2004 Relativa. **2005**, *13*, 1–46.

- (11) Gobierno de España. Real Decreto 102/2011, de 28 de Enero, Relativo a La Mejora de La Calidad Del Aire. *Boletín Of. del Estado* **2011**, *BOE-A-2011* (29 de enero de 2011), 44.1-44.33.
- (12) Pandey, S. K.; Kim, K. H.; Brown, R. J. C. A Review of Techniques for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2011**, *30* (11), 1716–1739. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.017>.
- (13) Maceira, A.; Borrull, F.; Marcé, R. M. Occurrence of Plastic Additives in Outdoor Air Particulate Matters from Two Industrial Parks of Tarragona, Spain: Human Inhalation Intake Risk Assessment. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *373* (April), 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.014>.
- (14) Menezes, H. C.; Amorim, L. C. A.; Cardeal, Z. L. Sampling and Analytical Methods for Determining VOC in Air by Biomonitoring Human Exposure. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2013**, *43* (1), 1–39. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.604239>.
- (15) Ras, M. R.; Borrull, F.; Marcé, R. M. Sampling and Preconcentration Techniques for Determination of Volatile Organic Compounds in Air Samples. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2009**, *28* (3), 347–361. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.10.009>.
- (16) Aragon, M. G. Caracterització de l'atmosfera Del Port de Tarragona, Universitat Rovira i Virgili, 2013. <https://doi.org/T.77-2014>.