

DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS EMERGENTS EN MOSTRES D'AIRE

Departament de química analítica i química orgànica

Grup de cromatografia, aplicacions mediambientals



Autora : Meritxell Zato Simile

Tutor acadèmic : Francesc Borrull Ballarin

Assignatura : Treball fi de grau

Curs acadèmic : 2020-2021

Índex

1. Resum	1
2. Objectius	2
3. Introducció	3
4. Part experimental	10
4.1. Reactius i patrons	10
4.2. Separació cromatogràfica	11
4.3. Extracció amb líquids pressuritzats	13
4.4. Mostreig	14
5. Resultats i discussió	15
5.1. Estudi dels blancs	15
5.2. Validació del mètode	17
5.3. Monitoreig	22
6. Conclusions	25
7. Bibliografia	26
8. ANNEXOS	29

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

1. Resum

CAT: En aquest treball de final de grau s'ha desenvolupat i aplicat un mètode emprant la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses combinat amb l'extracció amb líquids pressuritzats per determinar contaminants orgànics emergents en matèria particulada PM_{10} . Els compostos a determinar han estat els següents: esters organofosfats (OPEs), benzosulfonamides (BSAs), benzotiazoles (BTHs), esters ftalats (PAEs), antioxidants fenòlics (PAs), productes de degradació d'antioxidants fenòlics (PAs), estabilitzadors ultravioleta (Tinuvins), antioxidants aromàtics (AAs) i benzotriazoles (BTRs). Sota condicions optimitzades, s'han obtingut valors de recuperació entre 135.7 % i 32.1%, límits de detecció entre 594.28 pgm^{-3} i 0.02 pgm^{-3} i uns límits de quantificació entre 1188.57 pgm^{-3} i 0.09 pgm^{-3} . El mètode s'ha aplicat en mostres de PM_{10} de Constantí, detectant-se la presència de la majoria dels compostos a concentracions superiors als límits de quantificació del mètode a excepció de ClBT, DMP, MeSBT, NH_2BT , p -TSA, DnOP i TTP.

EN: In this final degree project, a method has been developed and applied using gas chromatography coupled to mass spectrometers combined with extraction with pressurized liquids to determine organic emergent contaminants in PM_{10} particulate matter. The compounds to be determined were as follows: organophosphate esters (OPEs), benzenesulfonamides (BSAs), benzothiazoles (BTHs), phthalate esters (PAEs), phenolic antioxidants (PAs), degradation products of phenolic antioxidants (PAs), ultraviolet stabilizers (Tinuvins), aromatic antioxidants (AAs) and benzotriazole (BTRs). Under optimized conditions, recovery values between 135.7 % and 32.1 %, detection limits between 594.28 pg m^{-3} and 0.02 pg m^{-3} and quantification limits between $1188.57 \text{ pg m}^{-3}$ and 0.09 pg m^{-3} have been obtained. The method has been applied in constant PM_{10} samples, detecting the presence of most compounds except ClBT, DMP, MeSBT, NH_2BT , p -TSA, DnOP and TTP.

2. Objectius

L'objectiu és desenvolupar un mètode analític per determinar la presència de diverses famílies de contaminants orgànics emergents que es troben a l'atmosfera. L'estudi actual s'ha aplicat a la determinació d'aquests compostos a la població de Constantí

3. Introducció

Aquesta investigació ha estat desenvolupada al grup de recerca de cromatografia, aplicacions mediambientals pertanyent al departament de química analítica i química orgànica de la Universitat Rovira i Virgili.

Aquest grup es va formar als anys 90 i es dedica al desenvolupament de nous mètodes cromatogràfics per l'anàlisi de la qualitat del medi ambient. En l'actualitat, el focus de la investigació es centra en l'obtenció de mètodes sensibles, selectius i sostenibles per tal de determinar contaminants orgànics emergents en diferents tipus de mostres com poden ser en peixos, aigües, en llots o en aire¹.

En aquest treball es determinen un gran nombre de contaminants orgànics emergents de la fase particulada (PM₁₀) de l'aire de Constantí ja que es troba al costat de la incineradora de residus especials i el parc industrial petroquímic de Tarragona. Aquests són només uns exemples dels diferents factors contaminants que té Constantí. Per aquest motiu i al ser una zona habitada, es requereix un anàlisi i control dels contaminants de l'aire.

Els contaminants orgànics emergents són compostos de diferent origen i naturalesa química que fins ara sí es coneixien però no es pensava que es poguessin acumular a l'aire, a l'aigua o a llots per exemple. Quan es va veure que començaven a acumular-se va ser quan es va començar a analitzar les diferents matrius i a determinar els compostos, però ara com ara, gairebé no es coneixen les concentracions en què es troben en el medi ni l'efecte real a la salut. Tampoc hi ha lleis que en regulin les concentracions per mesurar per tant, això fa que es comencin a fer estudis sobre aquest tipus de compostos tant a nivell de quines concentracions hi ha al medi i també estudis focalitzats en els efectes sobre la salut, amb l'única finalitat de recollir informació que en un futur permeti regular aquests compostos. Molts dels contaminants que s'analitzen en aquest treball, s'han trobat en quantitats significatives a matrius mediambientals, a la superfície de l'aigua, a organismes marins, en sediments i en fangs entre altres².

Els contaminants que es determinen en aquest estudi, com ja s'ha comentat anteriorment pertanyen a diferents famílies de compostos. A continuació es farà una breu descripció de cada família.

- **Derivats de la benzotriazola (BTRs):** Les benzotriazoles són compostos heterocíclics formats per dos anells fusionats amb tres àtoms de nitrogen consecutius (Figura 1). Són compostos que s'acostumen a utilitzar com a inhibidors de la corrosió³.

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

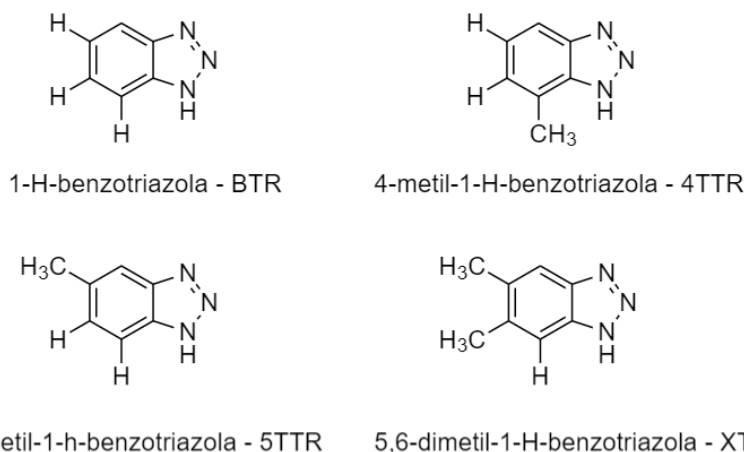


Figura 1. Estructures i abreviacions de les benzotriazoles estudiades en aquest treball.

- **Derivats de les benzotriazoles (BTHs):** Les benzotriazoles són compostos heterocíclics aromàtics formats per un anell 1,3-tiazol fusionat amb un anell de benzè (Figura 2). Els derivats de les benzotriazoles poden trobar-se en pigments de plantes, enzims, etc. Però els que no són d'origen natural són tèrmicament estables per lo que s'acostumen a utilitzar per la fabricació de herbicides, del paper, en diversos productes farmacèutics o en la fabricació del cautxú⁴.

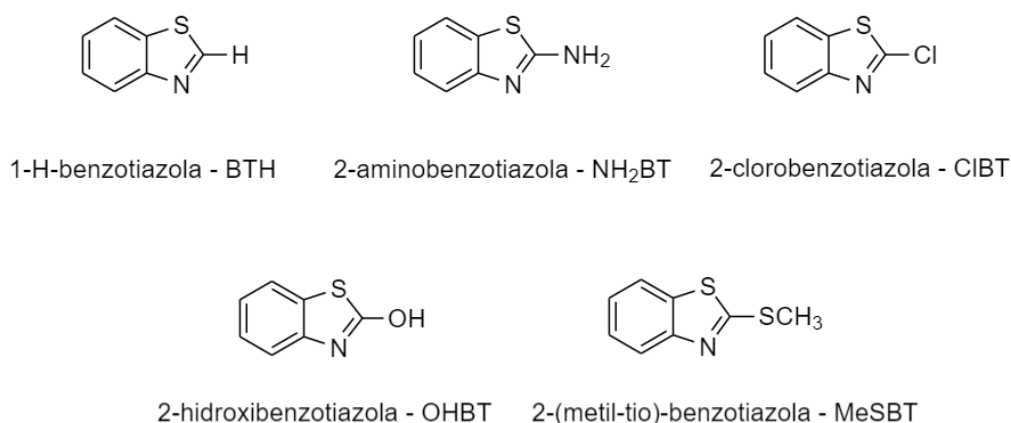


Figura 2. Estructures i abreviacions de les benzotriazoles estudiats en aquest treball.

- **Derivats de les benzosulfonamides (BSAs):** Les benzosulfonamides són compostos que contenen un anell de benzè on hi ha un grup substituent que és una sulfonamida (Figura 3). Els derivats de les benzosulfonamides s'utilitzen com a reactiu entremig per a la producció de pesticides, per exemple. Tot i que també tenen algunes propietats d'inhibició de la corrosió.

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

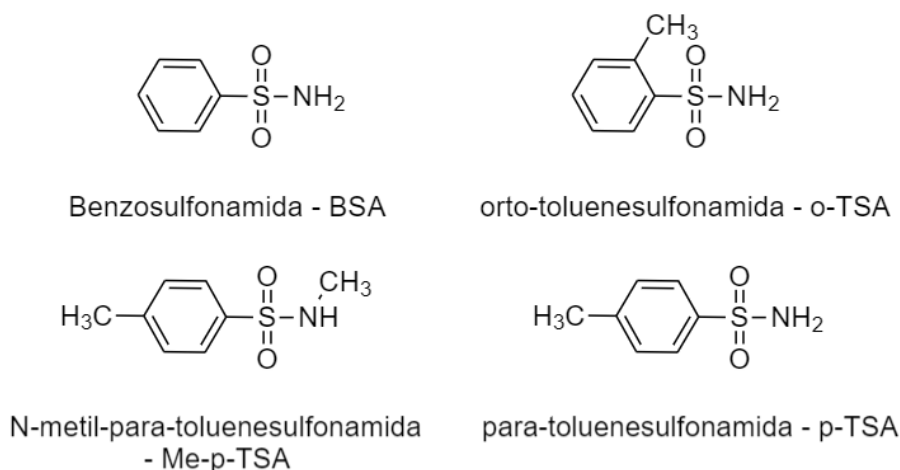


Figura 3. Estructures i abreviacions de lesbenzosulfonamides estudiades en aquest treball.

- **Èsters de l'àcid ftàlic (PAEs):** Els èsters de l'àcid ftàlic són compostos que contenen dos grups èsters alquílics, arílics o alquílic/arílic de l'àcid ftàlic (Figura 4). Aquests compostos poden millorar algunes propietats dels plàstics com són la mal·leabilitat i la flexibilitat, també afavoreixen el temps de vida d'alguns materials i el manteniment de l'olor d'alguns productes. Ja siguin de baix pes molecular o d'alt pes molecular tenen un alt percentatge d'utilització en molts productes⁵.

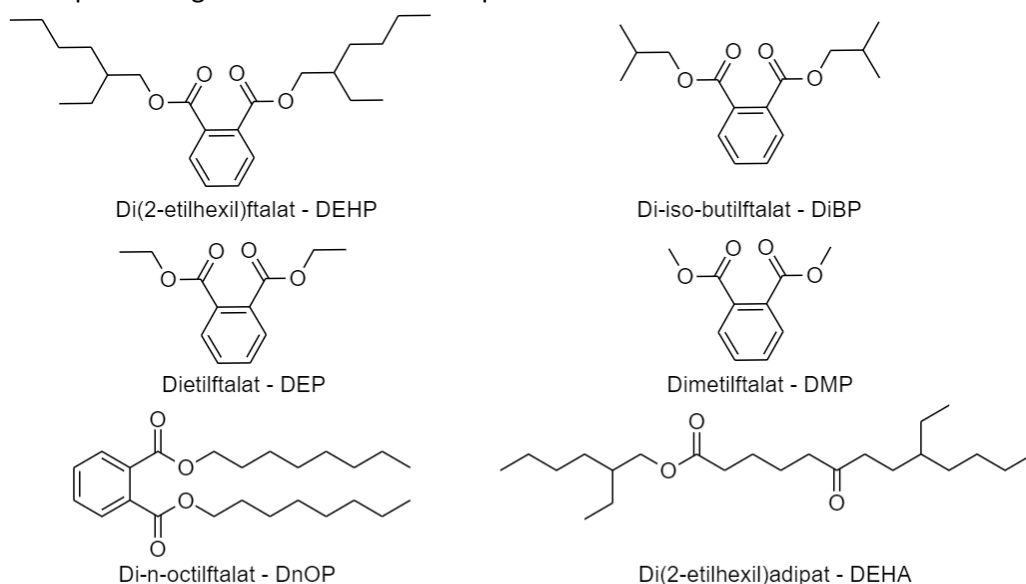


Figura 4. Estructures i abreviacions dels ftalats estudiats en aquest treball.

- **Èsters de l'àcid fosfòric (OPEs):** Els èsters de l'àcid fosfòric són compostos que tenen com a estructura general $(RO)_3P(=O)$, on la R poden ser cadenes alquíliques, halogenades o aríliques (Figura 5). Aquests compostos s'acostumen a utilitzar com a retardants de flames o com a plastificants en gomes, polímers o resines viníliques⁶.

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

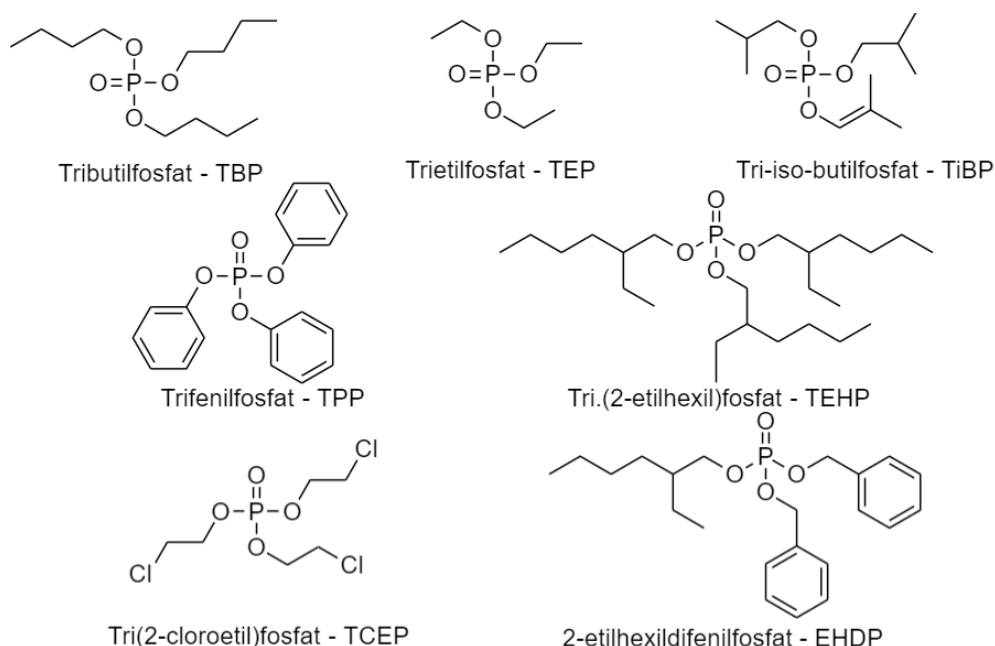


Figura 5. Estructures i abreviacions dels organofosfats estudiats en aquest treball.

- **Estabilitzadors UV (Tinuvin):** Els estabilitzadors UV o Tinuvin, són compostos amb una triazole i un fenol amb diferents cadenes (Figura 6). Aquests compostos s'utilitzen per evitar que els productes es degradin a causa dels raigs UV del sol, per tant, s'utilitzen en ceras, en material esportiu, en vernissos entre d'altres⁷.

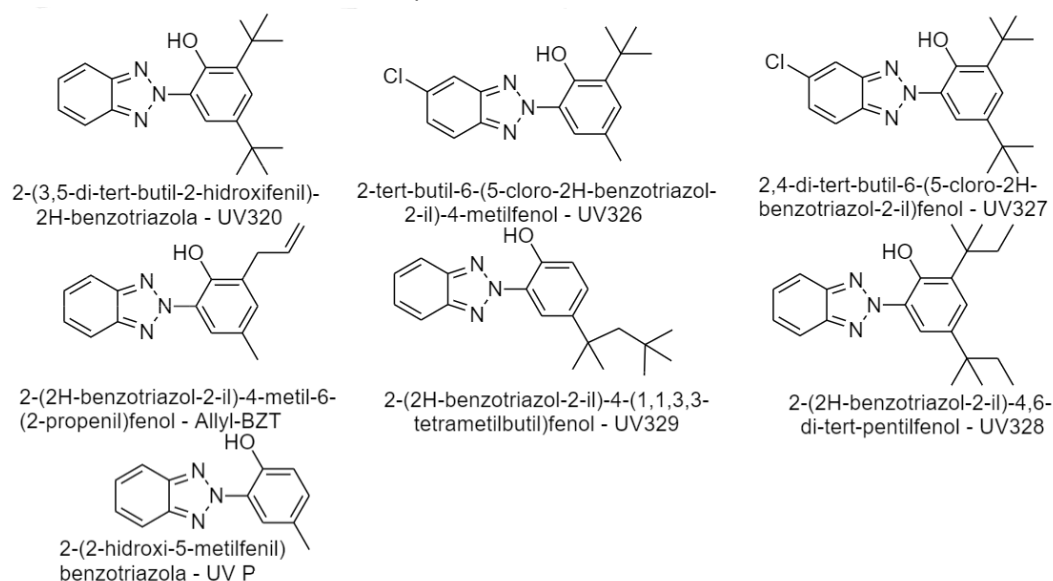


Figura 6. Estructures i abreviacions dels Tinuvin estudiats en aquest treball.

- **Antioxidants fenòlics i derivats (PAs):** Els antioxidants fenòlics i derivats són compostos formats per un anell aromàtic que conté o algun grup alcohol, ester, aldehyd o cetona, i també conté cadenes laterals (Figura7). Aquests compostos serveixen per exemple per allargar la vida a aliments, plàstics o pintures⁸.

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

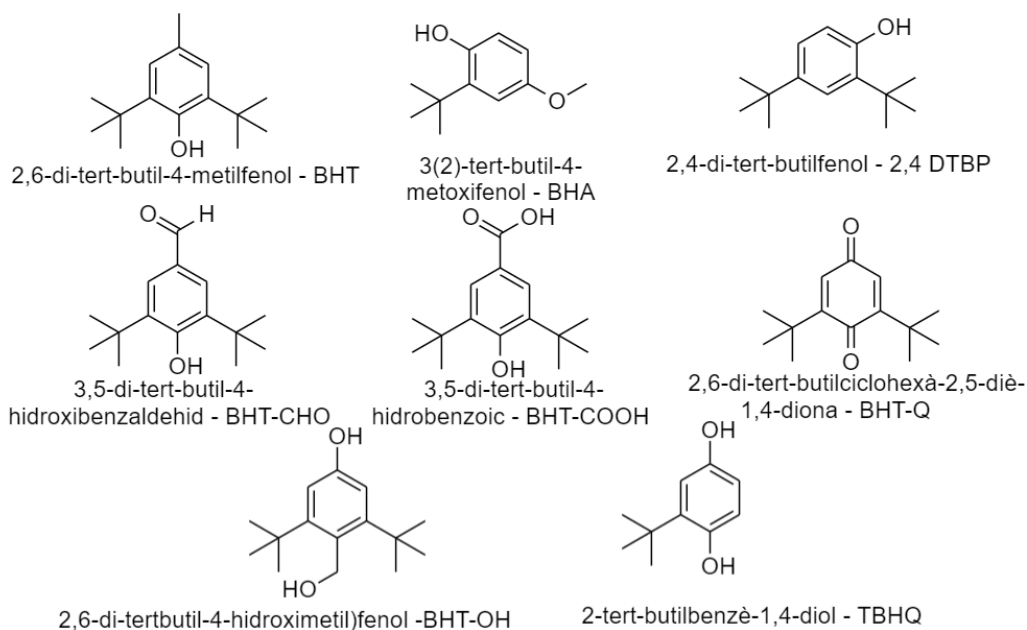


Figura 7. Estructura i abreviacions dels antioxidants fenòlics i derivats estudiats en aquest treball.

- **Antioxidants aromàtics (AAS):** Els antioxidants aromàtics són compostos organofosfats o tio-èsters (Figura 8). Aquests compostos serveixen per descompondre els hidroperòxids dels materials fent així que no siguin reactius, i siguin estables.

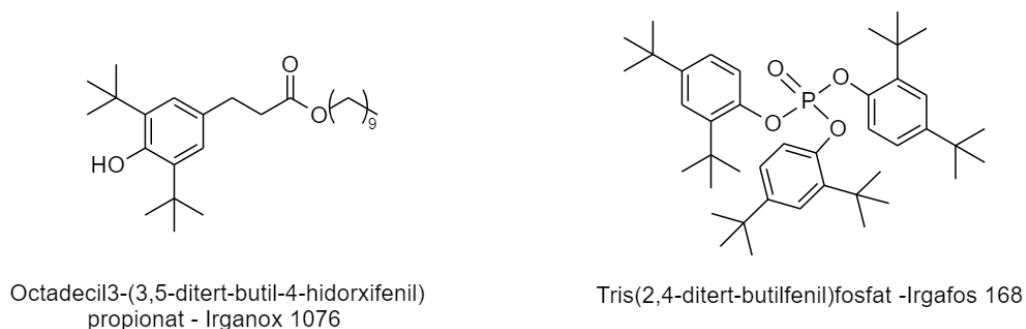


Figura 8. Estructura i abreviació dels antioxidants aromàtics estudiats en aquest treball.

Tot i no haver-hi gaires dades de toxicitat de molts compostos d'aquestes famílies, es sap d'alguns que poden provocar efectes adversos sobre la salut humana. Per exemple, en el cas de les benzotriazoles es troba la NH₂BT que pot ser mutagènic i carcinogen. Un exemple de la família de les benzotriazoles seria la benzotriazola que es considera cancerigen. En el cas de la família de les benzosulfonamides encara s'ha de seguir estudiant l'efecte en humans, però si es coneixen possibles efectes en diferents animals, derivats de les benzosulfonamides provoquen efectes neurotòxics en conills. En el cas de la família dels èsters de l'àcid ftàlic, es consideren contaminants universals, aquests compostos poden afectar al sistema endocrí e immunològic, al sistema reproductor dels homes disminuint els nivells d'hormones reproductives i fent que tinguin una pitjor qualitat de l'esperma, o accelerar la pubertat en noies. La família d'èsters de l'àcid fosfòric tenen propietats cancerígenes i mutagèniques, a més poden causar danys als ronyons, fetge o al cervell. En el cas de la família dels Tinuvins, els efectes que pot produir l'exposició a aquests compostos és la irritació a la pell o dermatitis, tot i que a elevades concentracions pot arribar a provocar efectes més greus com pot ser toxicitat als ronyons, a les tiroides o a la sang. Els antioxidants fenòlics i derivats poden actuar com a agents cancerígens

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

o com a disruptor endocrí. Per últim, la família dels antioxidants aromàtics pot provocar asma o urticària⁹.

És important que es segueixin estudiant els efectes a la salut d'aquests compostos orgànics emergents i es marquin els nivells màxims que es poden permetre per tal de que no siguin perjudicials. Per poder fer això, no només s'ha d'estudiar l'aire, sinó qualsevol matriu diferent, com pot ser l'aigua, per saber exactament en quines quantitats i de quines matrius provenen. El problema que té una matriu d'aire és que es troben en constant canvi, per lo que es considera una matriu complexa i heterogènia. Aquests canvis poden venir per el clima de la zona, es a dir, la temperatura, la llum solar, el vent, la pluja entre d'altres. A més, aquests compostos acostumen a trobar-se en concentracions molts baixes, de nivells de pg m^{-3} , per lo que es necessari la utilització de mètodes d'extracció i preconcentració per tal de poder determinar els diferents compostos.

S'ha de tenir en compte que aquests contaminants es poden trobar de dos maneres a les matrius d'aire, poden estar lliures en estat gasos, o poden trobar-se adsorbits sobre matèriaparticulada. En aquest estudi es determinen contaminants en matèriaparticulada PM_{10} ($\leq 10 \mu\text{m}$).

Latècnica més utilitzada pel mostreig de matèriaparticulada en aire és el mostreig actiu de grans volums. Aquest tipus de mostreig consisteix en recol·lectar volums d'aire d'entre 700 i 1000m^3 a un flux constant en un període de mostreig de 24h i en funció del capçal que es seleccioni s'analitzen partícules de diferent mida.

En el cas d'aquest estudi com el que es vol captar és matèria particulada, per mostrejar s'utilitzen filtres de microfibra de vidre de 150mm de diàmetre que es posen en un captador d'aire de grans volums amb capçal específic per partícules PM_{10} (CAV-A/mb) que es troba a Constantí.

Un cop s'ha mostrejat es passa a la tècnica d'extracció dels compostos. Per a extreure contaminants orgànics emergents les tècniques més emprades són l'extracció amb Soxhlet, amb líquids pressuritzats (PLE) o per extracció assistida per microones (MAE). El soxhlet es una tècnica que cada cop s'utilitza menys ja que hi ha altres que permeten fer una extracció molt més ràpida, a més el soxhlet consumeix un volum molt elevat de dissolvent. El PLE és una tècnica molt emprada ja que es molt ràpida, permet posar un seguit de mostres i les extreu automàticament i a més té un consum de dissolvent molt baix, per últim esta el microones (MAE) que té diverses coses millorades respecte el soxhlet com es la quantitat de dissolvent a utilitzar, el temps que es triga en fer l'extracció, i pot fer l'extracció de varies mostres alhora. En aquest treball s'utilitza l'extracció amb líquids pressuritzats (ASE 350 de Dionex) l'acetat d'etil com a dissolvent d'extracció.

Per últim estan les tècniques de separació i detecció dels contaminants. La tècnica més utilitzada és la cromatografia de gasos ja que presenta un alt grau de compatibilitat amb moltes tècniques de mostreig i preconcentració. A més aquesta tècnica permet la utilització de diferents columnes permeten així adaptar-se millor a cada tipus de compostos. A més, la cromatografia de gasos es pot acoblar amb diferents tipus de detectors en funció dels compostos que es tinguin. Per a la determinació de compostos en mostres d'aire, un dels detectors més emprats és l'espectrometre de masses (MS), degut a l'elevada selectivitat i

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

sensibilitat que proporcionen. A més, permeten utilitzar diferents tipus d'analitzadors, en funció de la informació que es desitgi s'utilitzen uns o uns altres. Hi ha diferents estudis on han utilitzat aquestes tècniques per tal de separar compostos orgànics emergents¹⁰.

En aquest treball, s'utilitza la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu) per la determinació de compostos orgànics emergents en matèria particulada PM₁₀ de la població de Constantí.

4. Part experimental

La part experimental d'aquest treball consta de quatre apartats, el primer on s'anomenen tots els reactius i patrons utilitzats, el segon on s'expliquen els paràmetres utilitzats en la separació cromatogràfica amb la utilització d'un cromatògraf de gasos acoblat a un detector de masses. Al tercer apartat s'esmenten els paràmetres utilitzats en l'extracció de líquids pressuritzats, i per últim, el quart apartat s'explica com es fa el mostreig a Constantí, utilitzant un captador d'aire de grans volums.

4.1. Reactius i patrons

Tots els reactius emprats han estat comprats a Sigma Aldrich (St. Louis, USA). Els reactius utilitzats han sigut nou esters organofosfats (OPEs): Tributilfosfat (TBP), Trietilfosfat (TEP), Tri-iso-butilfosfat (TiBP), Trifenilfosfat (TPP), Tri-(2-etilhexil)fosfat (TEHP), 2-etilhexildifenilfosfat (EHDP), tri(2-cloroetil)fosfat (TCEP), Tri (2-cloroisopropil)-fosfat (TCPP) i Tritolilfosfat (TTP); quatre benzosulfonamides (BSAs): Benzosulfonamida (BSA), *para*-toluenesulfonamida (*p*-TSA), *orto*-sulfonamida (*o*-TSA) i *N*-metil-*para*-toluenesulfonamida (Me-*p*-TSA); cinc benzotiazoles (BTHs): 1-*H*-Benzotiazola (BTH), 2-hidroxibenzotiazola (OHBT), 2-amino-1-*H*-benzotiazola (NH₂BT), 2-clorobenzotiazola (ClBT) i 2-(metil-tio)-benzotiazola (MeSBT); sis esters ftalats (PAEs): Di(2-etilhexil)adipat (DEHA), Di(2-etilhexil)ftalat (DEHP), Di-*iso*-butilftalat (DiBP), Dimetilftalat (DMP), Di-*n*-octilftalat (DnOP) i Dietilftalat (DEP); tres antioxidants fenòlics (PAs): 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT), 3(2-*tert*-butil-4-metoxifenol (BHA) i 2,4-di-*tert*-butilfenol (2,4-DTBP); cinc productes de degradació dels antioxidants fenòlics (PAs): 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibenzaldehyd (BHT-CHO), 3,5-di-*tert*-butil-4-hidrobenczoic (BHT-COOH), 2,6-di-*tert*-butilciclohexà-2,5-diè-1,4-diona (BHT-Q), 2,6-di-*tert*-butil-4-(hidroximetil) fenol (BHT-OH) i 2-*tert*-butilbenzè-1,4-diol (TBHQ); dos antioxidants aromàtics (AAs): Tris (2,4-di-*tert*-butilfenil)fosfat (Irgafos 168) i Octadecil-3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionat (Irganox 1076); set estabilitzadors ultravioleta (Tinuvins): 2-(3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxifenil)-2-*H*-benzotriazola (UV320), 2-*tert*-butil-6-(5-cloro-2-*H*-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol (UV326), 2,4-di-*tert*-butil-6-(5-cloro-2-*H*-benzotriazol-2-il)fenil (UV327), 2-(2-*H*-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*tert*-pentilfenol (UV328), 2-(2-*H*-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (UV329), 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazola (UV P) i 2-(2-*H*-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-propenil)fenol (Allyl-BZT); i per últim quatre benzotriazoles (BTRs): 1-*H*-benzotriazola (BTR), 4-metil-1-*H*-benzotriazola (4TTR), 5-metil-1-*H*-benzotriazola (5TTR) i 5,6-dimetil-1-*H*-benzotriazola (XTR).

Els patrons interns utilitzats han sigut el d₄-*p*-tolue-sulfonamida (d₄-*p*-TSA) per la família de les BSAs, el d₄-dietil-hexil-ftalat (d₄-DEHP) per a la família dels PAEs, el d₄-1-*H*-benzotiazola (d₄-BTH) per a la família de les BTHs, el d₄-1-*H*-benzotriazola (d₄-BTR) per a la família de les BTRs, el d₂₇-tributillfosfat (d₂₇-TBP) per a la família dels OPEs, el Fenantrè-d₁₀(d₁₀-PNT) per a la família dels AAs i els Tinuvins i per últim l'Acenafte-d₁₀(d₁₀-ACP) per a la família dels PAs.

S'han preparat patrons de 1000 mg L⁻¹ en acetat d'etil de cada compost a partir dels patrons comercials. També s'ha preparat una solució per cada família de 100 mg L⁻¹ amb acetat d'etil i una amb tots els compostos de 10 mg L⁻¹ sense patrons interns per treballar a partir d'aquesta. Totes les solucions i els patrons s'han guardat a -18°C.

L'Acetat d'etil (EtOAc) utilitzat tant per la preparació dels patrons com per les extraccions mitjançant PLE ha estat d'una puresa del 99.9% (J.T. Baker, Deventer, Netherlands). També

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

s'ha utilitzat nitrogen en el procés de PLE i heli en el procés cromatogràfic, ambdós amb una puresa del 99.999% i subministrats per Abelló Linde (Barcelona).

4.2. Separació cromatogràfica

L'anàlisi cromatogràfic s'ha dut a terme en un GCMS-QP2010 Ultra (Figura 9). Un cromatògraf de gasos d'alt rendiment equipat amb un injector Split/Splitless i un espectròmetre de masses que utilitza EI (ionització per impacte electrònic) com a font d'ionització i un quadrupol simple com a analitzador.



Figura 9. GC-MS utilitzat en l'estudi. Model GCMS-QP2010 Ultra.

S'utilitza una columna ZB-50 de Phenomenex, USA (50%fenil, 50% dimetilsiloxà), que té unes dimensions de 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm . L'heli s'ha utilitzat com a gas portador. Un flux constant de 1.2 mL min^{-1} . El volum injectat ha estat de 2 μL a 250°C en el mode d'injecció splitless. La temperatura inicial del forn ha estat de 80°C, seguida d'un increment de temperatura lineal de 5°C min^{-1} fins a arribar a 275°C. A continuació s'incrementa a 20°C min^{-1} fins a arribar a 300°C, i es manté a aquesta temperatura durant 10 minuts. La temperatura de la font d'ions ha sigut de 230°C, i la de la interfase del GC-MS de 280°C. Aquestes condicions s'han substat d'un estudi del mateix grup de recerca on es desenvolupava un mètode analític per determinar alguns dels compostos a estudiar¹¹.

Utilitzant les condicions anomenades en el GCMS, s'ha injectat un patró de 10 mg L^{-1} en full-Scan de tots els compostos obtenint així el cromatograma que es pot veure a la figura 10. Per identificar cada pic es pot mirar la Taula 1.

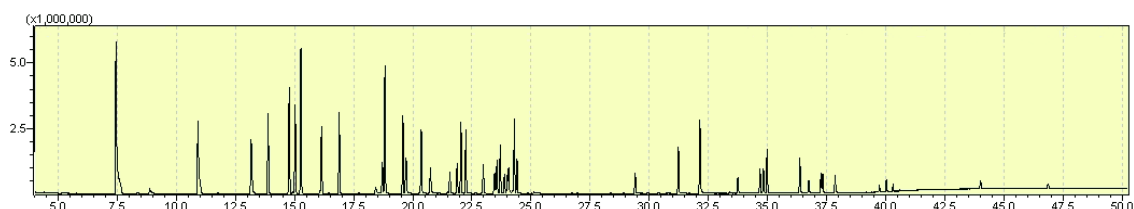


Figura 10. Cromatograma d'un patró de 10 ppm en full-Scan de tots els compostos analitzats en aquest estudi.

Un cop es té el cromatograma, es procedeix a la identificació dels compostos a través dels seus temps de retenció i els ions de quantificació i qualificació de cada compost. Per poder fer-ho, primer es fan barreges de 10 mg L^{-1} per famílies i s'injecten al GC-MS en SCAN ja que

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

interessa saber el percentatge relatiu de cada ió per poder determinar els de qualificació. A continuació es miren els diferents cromatogrames i els espectres de cada pic, per identificar cada pic es segueixen els valors trobats a dos estudis ja fets sobre aquests compostos on es poden trobar els respectius ions de quantificació i qualificació. Això permet identificar cada pic que surt al cromatograma comparant els espectres trobats en estudis anteriors¹¹. A continuació es pot trobar la Taula 1 on hi han els compostos en ordre d'elució amb els seus temps de retenció, els ions de quantificació i qualificació obtinguts.

Taula 1. Compostos analitzats en ordre d'elució, els seus temps de retenció (t_R), ions de quantificació i qualificació.

Núm.	Compost	t _R (min)	Ió de quantificació	Ió de qualificació		
1	TEP	7.446	99	155 (81%)	127 (66%)	81 (44%)
2	d ₄ -BTH	10.863	139	112 (27%)	70 (19%)	84 (11%)
3	BTH	10.914	135	108 (34%)	69 (16%)	82 (11%)
4	CIBT	13.166	169	108 (39%)	69 (20%)	170 (9%)
5	BHT-Q	13.877	177	135 (68%)	220 (59%)	67 (47%)
6	BHT	14.772	205	220 (28%)	57 (38%)	145 (16%)
7	2,4-TBP	15.023	191	57 (47%)	206 (19%)	192 (14%)
8	TiBP	15.269	99	155 (16%)	57 (25%)	41 (13%)
9	BHA	16.144	165	137 (94%)	180 (49%)	77 (13%)
10	d ₁₀ -ACP	16.456	164	162 (95%)	160 (41%)	80 (30%)
11	DMP	16.889	163	77 (26%)	76 (11%)	92 (9%)
12	d ₂₇ -TBP	18.344	103	34 (10%)	167 (17%)	46 (13%)
13	d ₄ -BTR	18.398	123	95 (89%)	67 (39%)	68 (32%)
14	BTR	18.431	119	91 (86%)	64 (77%)	63 (44%)
15	TBHQ	18.712	123	151 (88%)	166 (41%)	77 (13%)
16	TBP	18.825	99	155 (22%)	57 (13%)	125 (7%)
17	DEP	19.581	149	177 (20%)	65 (10%)	76 (8%)
18	4TTR	19.720	104	133 (83%)	77 (46%)	78 (39%)
19	MeSBT	20.357	181	148 (95%)	108 (41%)	69 (19%)
20	5TTR	20.750	104	133 (74%)	77 (45%)	78 (34%)
21	BSA	21.573	77	93 (32%)	51 (37%)	157 (28%)
22	NH2BT	21.880	150	96 (27%)	123 (25%)	69 (12%)
23	BHT-CHO	22.038	219	191 (34%)	234 (30%)	57 (30%)
24	BHT-OH	22.243	221	57 (31%)	236 (25%)	131 (10%)
25	o-TSA	22.983	90	106 (77%)	91 (71%)	65 (40%)
26	OHBT	23.463	151	96 (67%)	123 (64%)	69 (12%)
27	Me- <i>p</i> -TSA	23.560	91	65 (25%)	185 (18%)	155 (17%)
28	TCPP	23.702	99	125 (95%)	201 (35%)	175 (18%)
29	d ₄ - <i>p</i> -TSA	23.806	95	175 (33%)	159 (28%)	96 (8%)
30	<i>p</i> -TSA	23.880	91	65 (30%)	155 (28%)	171 (31%)
31	d ₁₀ -PNT	23.920	188	80 (18%)	184 (14%)	189 (15%)
32	XTR	24.056	118	147 (76%)	91 (62%)	119 (28%)
33	DiBP	24.296	149	57 (25%)	104 (6%)	150 (9%)
34	TCEP	24.408	63	249 (64%)	143 (46%)	251 (41%)
35	BHT-COOH	25.138	235	207 (31%)	250 (22%)	57 (29%)
36	UV P	29.410	225	66 (20%)	226 (15%)	65 (16%)

Taula 1 Continuació

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

37	DEHA	31.235	129	112 (28%)	70 (33%)	71 (33%)
38	TEHP	32.144	99	113 (27%)	71 (15%)	112 (6%)
39	Allyl-BZT	33.751	265	250 (97%)	92 (33%)	117 (26%)
40	UV320	34.688	308	323 (28%)	309 (22%)	57 (15%)
41	EHDP	34.833	251	250 (23%)	94 (24%)	252 (13%)
42	d ₄ -DEHP	34.951	153	171 (33%)	71 (27%)	57 (32%)
43	DEHP	34.984	149	167 (35%)	57 (30%)	71 (25%)
44	TPP	36.368	326	325 (83%)	65 (36%)	94 (22%)
45	UV326	36.450	300	315 (42%)	119 (44%)	302 (40%)
46	UV329	36.747	252	253 (17%)	133 (11%)	105 (8%)
47	UV328	37.264	322	323 (22%)	351 (14%)	133 (8%)
48	UV327	37.339	342	344 (36%)	357 (27%)	57 (28%)
49	DnOP	37.866	149	71 (6%)	167 (2%)	57 (9%)
50	TTP	40.032	368	367 (51%)	91 (21%)	165 (24%)
51	Irgafos 168	44.017	441	57 (79%)	442 (30%)	147 (20%)
52	Irganox 1076	46.866	57	530 (79%)	515 (67%)	531 (38%)

Un cop obtinguts aquests valors, que s'han extret en Full-scan, els següents cromatogrames fets durant tot l'estudi es fan en mode SIM per tal d'augmentar la sensibilitat i selectivitat del mètode analític.

4.3. Extracció amb líquids pressuritzats

Per extreure els compostos de les mostres s'utilitza un equip d'extracció de líquids pressuritzats (PLE). El model d'equip utilitzat ha estat el ASE 350 de Dionex, es pot observar l'equip a la figura 11.



Figura 11. Equip d'extracció de líquids pressuritzats utilitzat en aquest estudi. Model ASE 350 de Dionex

L'extracció es duu a terme a una pressió de 1500 psi utilitzant acetat d'etil com a solvent d'extracció. La temperatura del forn es 80°C i es fa un cicle de 5 minuts. El temps de preescalfament es de 5 minuts també. El volum que s'extreu és el 100% del que hi ha a la cel·la d'extracció, es fa una purga de 120s i queda un volum final de mostra de 10 mL aproximadament. Per dur a terme l'extracció s'han utilitzat cel·les d'extracció de 10ml

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

d'acer inoxidable. Primer de tot s'insereix un filtre de cel·lulosa (ThermoScientific, Barcelona, Spain) al capçal de sota de la cel·la. A continuació es talla el filtre de microfibra de vidre d'on s'extreuen els compostos en trossets petits i s'insereix dins de la cel·la d'extracció. Les tisores es netegen amb acetona prèviament. Un cop es té tot el filtre dins, es tanca la cel·la i es posa al PLE. Aquest procediment està basat en un estudi fet prèviament on es determinaven alguns d'aquests compostos¹⁰.

Un cop al PLE s'ha obtingut l'extracte del filtre, s'evapora l'acetat d'etil fins a sequedat amb una corrent de nitrogen. Quan ja s'ha evaporat tots'afegeix 50 µL d'una solució de 10 mg L⁻¹ d₄-DEHP, d₄-BTH, d₂₇-TBP, d₁₀-PNT i d₁₀-ACP, i 125 µL d'una solució de 10 mg L⁻¹ de d₄-p-TSA i d₄-BTR, s'afegeixen 325 µL d'acetat d'etil amb micropipetaper acabar d'omplir fins als 500 µL. La solució final s'injecta al cromatògraf de gasos acoblat amb l'espectròmetre de masses.

4.4. Mostreig

Per tal de captar els contaminants de l'aire amb PM₁₀ s'utilitza un captador d'aire de grans volums PM₁₀ i PUF (CAV-A/mb) (Figura 12).



Figura 12. Equip de captador d'aire de grans volums utilitzats en aquest estudi. Model CAV-A/mb.

Les partícules PM₁₀ més pesades de l'aire s'atrapen amb uns microfiltres de vidreals quals se'ls hi fa un pretractament que consta de posar-los 3 dies a la mufla a 350°C. El mostreig es fa a un caudal aproximat de 30 m³ h⁻¹ i dura 24 h, recol·lectant-se un volum total de 700 m³ aproximadament. Els mostreigs es van dur a terme a l'estació de la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA) de la Generalitat de Catalunya a Constantí, del 24 de maig fins el 17 de juny de 2021, agafant mostra dos cops per setmana, dilluns i dimecres. En total s'han agafat 8 mostres. Un cop al laboratori, els filtres s'han guardat individualment amb paper d'alumini al congelador a -20°C abans de fer l'extracció i l'anàlisi.

5. Resultats i discussió

En aquest apartat es poden veure reflectits els diferents resultats obtinguts de cada part de l'estudi. Primer de tot s'explicarà com s'ha arribat a la manera optimitzada de fer el pretractament dels filtres, veient les diferents proves fetes i els seus resultats. A continuació es veurà tota la validació del mètode instrumental on es podrà trobar la linealitat, els límits de detecció i quantificació instrumentals, i la validació del mètode on trobarem els límits de detecció i quantificació del mètode i les recuperacions obtingudes tant dels filtres blancs com de les mostres. I per últim es veurà la part de la monitorització on s'observen els resultats de totes les mostres agafades al poble de Constantí.

5.1. Estudi dels blancs

En el procés del PLE, al haver seguit el procediment trobat en estudis anteriors¹² l'optimització de les condicions del PLE no s'han fet. En canvi, per tal d'evitar contaminacions, s'ha optimitzat el pretractament dels filtres, ja que la mostra s'agafa al microfiltre de vidre i per tant, es volen les mínimes interferències possibles i per veure si hi ha compostos en els blancs. Segons estudis anteriors, per fer la extracció, a la cel·la se li ha de posar un 1 gram de terres diatomees a la part inferior i la superior de la cel·la, i entre mig posar el filtre tallat a trossets. En aquest estudi el primer que es va fer va ser mirar el cromatograma de l'extracció de les terres diatomees soles, és a dir, es va emplenar una cel·la d'extracció únicament de terres diatomees per veure si aquestes tenien algun tipus de compost que pogués interferir amb els que es volen analitzar. També es va mirar el cromatograma dels compostos extrets en una cel·la que estava preparada com s'indica en estudis anteriors. Els cromatogrames obtinguts es poden trobar a les Figures 13 i 14, el primer cromatograma és l'obtingut de l'extracció on només hi havia terres diatomees, i el segon el que també tenia filtre.

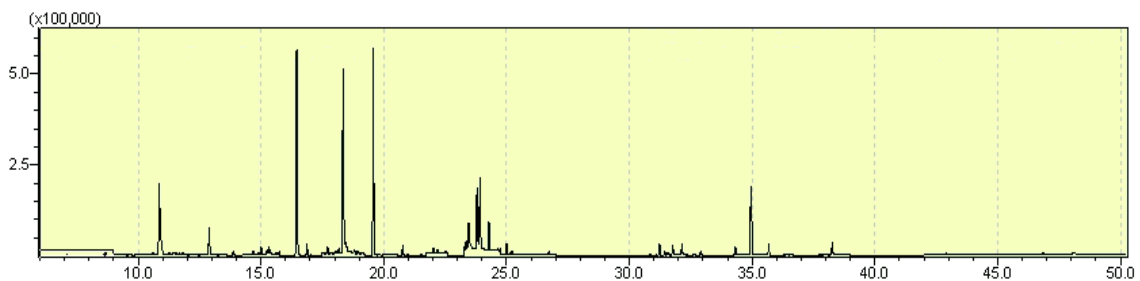


Figura 13. Cromatograma de l'extracte de terres diatomees.

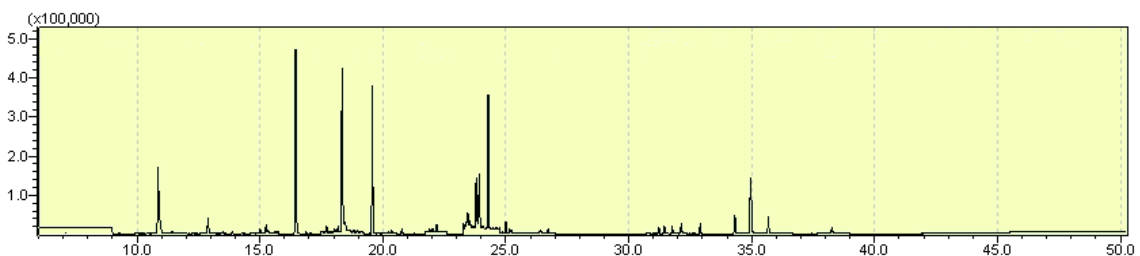


Figura 14. Cromatograma extracte filtre blanc amb terres diatomees.

Es pot observar com ambdós cromatogrames tenen els mateixos pics. L'única diferència és l'àrea de cada pic, i que el segon cromatograma té el pic del DiBP més intens. A continuació

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

es pot trobar un gràfic (Figura 15) on s'observa de manera visual aquesta similitud entre els dos cromatogrames.

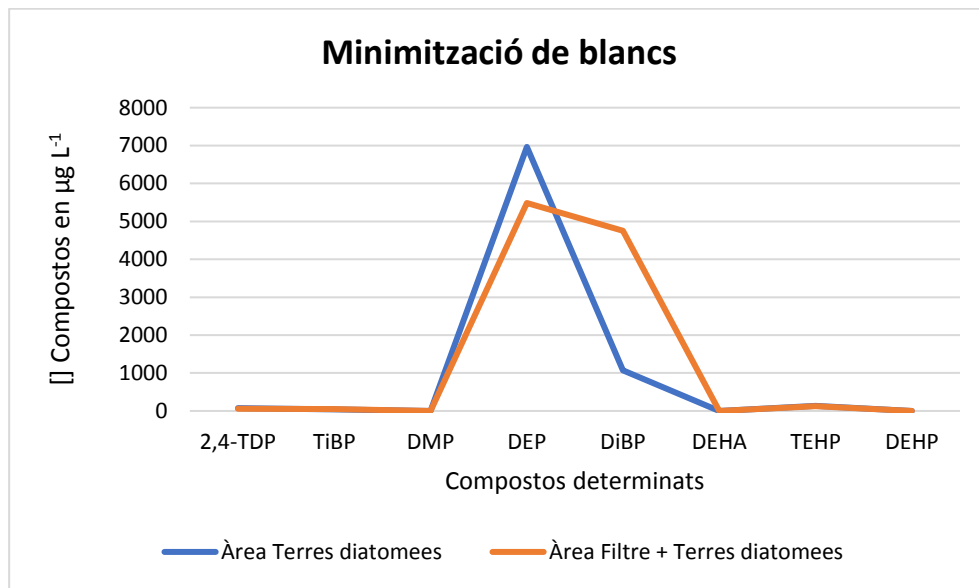


Figura 15. Comparació concentracions obtingudes de l'extracte de terres diatomees i de l'extracte de filtre blanc amb terres diatomees. Per veure els valors anar al Annex Taula 6.

El fet de que ambdós cromatogrames tinguin el mateix perfil, i l'únic que tenien en comú els dos extractes era que a la cel·la d'extracció tenien terres diatomees, es va pensar que podrien ser les terres diatomees que tinguessin aquests contaminants. Tot i que, s'observa com el DiBP té una major concentració al filtre, pel que pot portar a pensar que pot ser que sigui el filtre en aquest cas, que contingui major quantitat d'aquest compost.

En buscar en estudis anteriors, es va trobar un procediment on es feia un pretractament tant a les terres diatomees com als filtres, per tal de disminuir qualsevol tipus de contaminant que puguin contenir. Per tant es va seguir el procediment trobat i es van posar els filtres i les terres a la mufla a 350°C durant 24h.

Un cop fet el pretractament, es va tornar a posar una cel·la que contingues terres diatomees i un filtre tallat a trossets, per poder comparar si havia disminuït la intensitat respecte el filtre amb terres que no tenien pretractament. A més, com les terres podien ser les que donessin major interferència, i la mostra utilitzada no necessita ser homogeneïtzada amb les terres diatomees, es va preparar una cel·la d'extracció que només contingues un filtre, al qual se li havia fet pretractament, de tal manera que aquest es podia comparar amb el que si tenia el pretractament fet i a més duia terres diatomees a la cel·la.

Un cop feta l'extracció i obtinguts els cromatogrames, es va observar com la mufla no acabava d'eliminar del tot els compostos, però quan es comparaven els cromatogrames del que contenia filtres i terres amb pretractament i sense pretractament, el que era amb pretractament tenia el mateix perfil però amb unes intensitats, i per tant, concentracions inferiors. Amb aquests resultats es va arribar a la conclusió que s'havia de fer el pretractament per tal de tenir menys interferències. Després es va comparar els dos filtres

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

que tenien pretractament però que un tenia terres i l'altre no. Es va observar com el que no tenia terres disminuïa la concentració dels contaminants.

Per últim es va provar de modificar el pretractament i en comptes de tenir-lo 24 h a la mufla, deixar-ho 3 dies a la mufla a 350°C. En fer l'extracció, que es fa ver sense terres diatomees, es va poder observar com els contaminants disminuïen notablement.

Al següent gràfic (Figura16) es poden observar les concentracions dels diferents compostos trobats i per tant, d'una manera més visual, es veu com disminueix la concentració a mida que es van modificant les condicions dels filtres, ja sigui el pretractament o el muntatge de la cel·la d'extracció que s'acaba d'explicar.

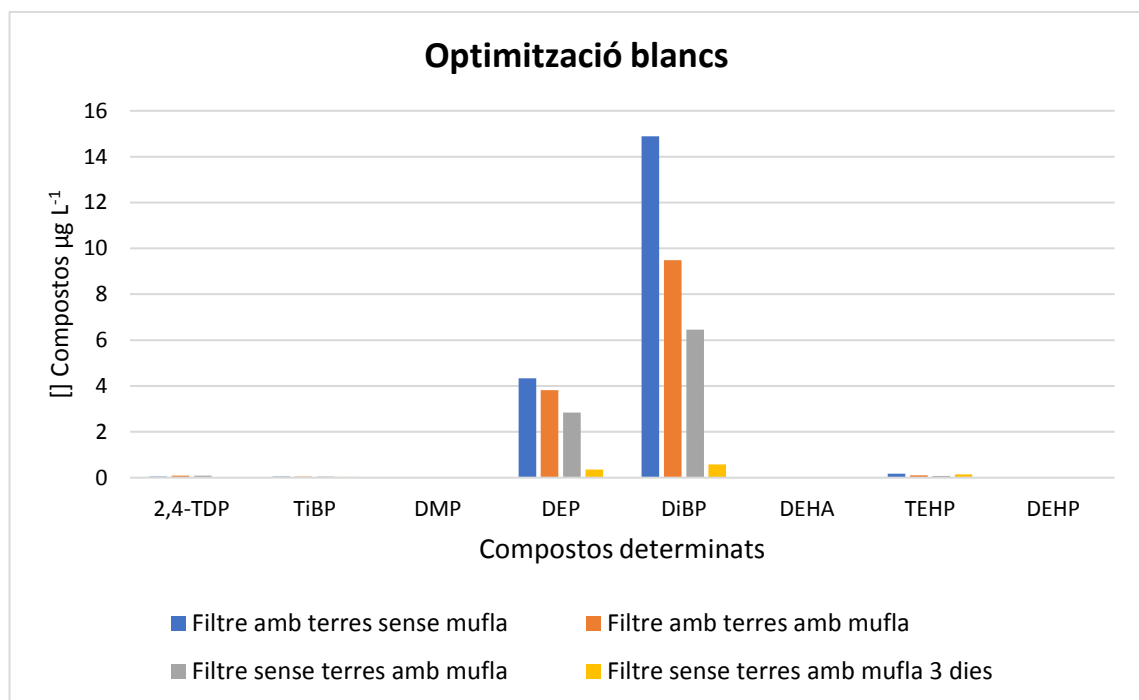


Figura 16.[.] Compostos trobats en l'optimització dels filtres blancs. Per veure els valors anar al Annex Taula 7.

Un cop obtinguts i analitzats els resultats, es va arribar a la conclusió que la manera més adequada per tal d'evitar interferències és posar els filtres d'extracció durant 3 dies a 350°C a la mufla, i a la cel·la d'extracció posar aquests filtres sense terres diatomees.

5.2. Validació del mètode

Per tal de validar el mètode instrumental, el primer que s'ha fet ha sigut determinar els paràmetres de qualitat, és a dir, mirar la linealitat i els límits de quantificació i detecció instrumentals. Per fer això, primer s'han fet rectes de calibratge de cada compost en relació amb el seu corresponent patró intern. Per fer les rectes de calibratge s'han fet patrons que van des de 5 mg L⁻¹ fins a 75 pg L⁻¹, totes les solucions contenien 2.5 mg L⁻¹ de d₄-p-TSA i d₄-BTR i 1 mg L⁻¹ de d₁₀-ACP, d₁₀-PNT, d₂₇-TBP, d₄-BTH i d₄-DEHP, com es pot veure a la taula 2,a

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

més aquesta en aquesta taula també es pot observar quins compostos corresponen a cada patró intern.

Taula 2. Compostos relacionats amb el patró intern utilitzat per cada un. Concentració dels patrons interns posada en totes les rectes de calibratge.

P.I	[P.I] a les R.C	Compostos corresponents al patró intern			
d₄-BTH	1 mg L ⁻¹	BTH MeSBT	OHBT	NH ₂ BT	CIBT
d₄-BTR	2.5 mg L ⁻¹	4TTR	BTR	XTR	5TTR
d₄-DEHP	1 mg L ⁻¹	DEHA DnOP	DEHP DEP	DiBP	DMP
d₄-p-TSA	2.5 mg L ⁻¹	BSA TBP	p-TSA TEP	o-TSA TiBP	Me-p-TSA TPP
d₂₇-TBP	1 mg L ⁻¹	TEHP TCEP	TCP	EHDP	TTP
d₁₀-ACP	1 mg L ⁻¹	BHT BHT-CHO Irganox1076	BHA BHT-Q Irgafos168	2,4-TBP BHT-OH UV320	BHT-COOH TBHQ UV326
d₁₀-PNT	1 mg L ⁻¹	UV327 Allyl-BZT	UV328	UV329	UV P

Un cop obtinguts els cromatogrames s'agafen les àrees de l'ió quantificador de cada compost i el corresponent patró intern i es fan tantes rectes de calibratge com compostos es determinen en aquest estudi. Per seleccionar l'interval de linealitat de cada composts es seleccionen tots els punts on la linealitat es manté. En el cas d'aquest estudi tots els compostos tenen com a límit superior de linealitat 5 mg L⁻¹, i el límit inferior varia en funció del compost.

Tot seguit, es busquen els límits de quantificació instrumentals, és a dir, el valor de la concentració a partir del qual es pot proporcionar una concentració fiable del compost. Per veure això s'agafa la concentració més petita en què la linealitat es manté. Per tant, en aquest cas els valors dels límits de quantificació són els valors inferiors del interval de linealitat de cada compost. Alguns compostos tenen límits de quantificació molt baixos, cosa que permet poder quantificar concentracions més baixes, en canvi, altres compostos com les benzotriazoles tenen els límits de quantificació molt alts ja que són menys sensibles.

A continuació es fixen els límits de detecció, aquests límits són les concentracions a les quals es pot distingir lo suficientment bé el compost del soroll i per tant es quan es pot començar a detectar. Per seleccionar el límit de detecció, s'agafa l'alçada de cadascun dels pics dels ions quantificadors i es compara amb l'alçada del soroll del costat del pic, d'aquesta manera, si la relació entre l'alçada que té el pic i l'alçada que té el soroll és 3:1 respectivament aquest serà el límit de detecció.

A la següent Taula (Taula 3) es poden observar els intervals de linealitat de cada compost, els límits de detecció (LDi) i els de quantificació (LQi) corresponents obtinguts.

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

Taula 3. Parametres de qualitat del mètode instrumental: Linealitat, límits de detecció i quantificació.

Núm.	Compost	Linealitat($\mu\text{g L}^{-1}$)	LDi ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQi ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1	TEP	0.75-5000	0.25	0.75
2	BTH	0.5-5000	0.25	0.5
3	CIBT	1-5000	0.75	1
4	BHT-Q	0.75-5000	0.025	0.75
5	BHT	1-5000	0.075	1
6	2,4-DTBP	0.75-5000	0.075	0.75
7	TiBP	0.1-5000	0.075	0.1
8	BHA	0.75-5000	0.5	0.75
9	DMP	0.5-5000	0.25	0.5
10	BTR	100-5000	75	100
11	TBHQ	10-5000	2.5	10
12	TBP	0.1-5000	0.075	0.1
13	DEP	0.5-5000	0.025	0.5
14	4TTR	2.5-5000	1	2.5
15	MeSBT	2.5-5000	1	2.5
16	5TTR	50-5000	7.5	50
17	BSA	10-5000	5	10
18	NH ₂ BT	25-5000	10	25
19	BHT-CHO	0.5-5000	0.025	0.5
20	BHT-OH	0.5-5000	0.025	0.5
21	<i>o</i> -TSA	5-5000	2.5	5
22	OHBT	10-5000	7.5	10
23	Me- <i>p</i> -TSA	10-5000	5	10
24	TCPP	2.5-5000	1	2.5
25	<i>p</i> -TSA	50-5000	25	50
26	XTR	100-5000	75	100
27	DiBP	0.5-5000	0.025	0.5
28	TCEP	10-5000	5	10
29	BHT-COOH	1000-5000	500	1000
30	UV P	10-5000	5	10
31	DEHA	10-5000	0.025	10
32	TEHP	0.75-5000	0.25	0.75
33	Allyl-BZT	10-5000	5	10
34	UV320	10-5000	2.5	10
35	EHDP	10-5000	2.5	10
36	DEHP	10-5000	0.075	10
37	TPP	5-5000	2.5	5
38	UV326	10-5000	5	10
39	UV329	10-5000	2.5	10
40	UV328	10-5000	2.5	10
41	UV327	10-5000	2.5	10
42	DnOP	10-5000	0.75	10
43	TTP	10-5000	2.5	10
44	Irgafos 168	50-5000	25	50
45	Irganox 1076	75-5000	50	75

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

Un cop es tenen els límits de quantificació i detecció instrumentals es poden calcular els del mètode, les unitats d'aquests s'acostumen a posar en pgm^{-3} , per lo que s'ha de passar els límits de quantificació i detecció instrumentals que es troben en $\mu\text{g L}^{-1}$ a pg m^3 , per fer això utilitzarem el volum en el qual s'han dissolt els compostos, que són 500 μL . Les recuperacions del mètode i el volum que ha passat per el filtre quan mostrejava, que s'agafa el valor de 711.8 m^3 .

El següent que es va fer va ser mirar les recuperacions de les extraccions amb el PLE per triplicat. Per mirar la recuperació dels blancs s'han agafat tres filtres blancs amb el seu corresponent pretractament a la mufla, s'han tallat els filtres per la meitat i s'ha posat cada meitat en una cel·la en trossets petits, en una de les meitats de cada filtre s'han posat 125 μL del mix de compostos de 10 mg L^{-1} .

Després de l'extracció un cop s'ha portat a sequedat s'afegeixen 125 μL del mix de 10 ppm dels deuterats $\text{d}_4\text{-BTR}$ i $\text{d}_4\text{-p-TSA}$, i 50 μL del mix de 10 ppm dels deuterats $\text{d}_{10}\text{-ACP}$, $\text{d}_{10}\text{-PNT}$, $\text{d}_{27}\text{-TBP}$, $\text{d}_4\text{-DEHP}$ i $\text{d}_4\text{-BTH}$ i s'omple amb acetat d'etil fins a 500 μL . A continuació s'analitzen amb el GCMS i s'obtenen els diferents cromatogrames.

Per fer el càlcul de les recuperacions s'agafen els resultats de les àrees d'ió quantificador obtingudes de cada meitat dels filtres, s'aplica l'equació 1, on la part d'adició és la meitat de cada filtre que se li han afegit 2.5 mg L^{-1} abans de fer l'extracció, i la part del blanc és la meitat de cada filtre a la qual no se li ha afegit cap concentració dels compostos, només patró intern. Aquesta equació s'ha d'aplicar a cada compost. Un cop es tenen les recuperacions dels 3 filtres es fa una mitjana, d'aquesta manera s'obtenen els valors de recuperació dels filtres sense mostra (Filtres blancs).

$$\text{Recuperació (\%)} = \frac{\left[\left(\frac{\text{Àrea Compost filtre}}{\text{Àrea P.I filtre}} \right) - \left(\frac{\text{Àrea Compost blanc}}{\text{Àrea P.I blanc}} \right) \right]}{\left(\frac{\text{Àrea Compost patró}}{\text{Àrea P.I patró}} \right)} \cdot 100 \quad (\text{Equació 1})$$

A Continuació es van agafar 3 filtres que contenien mostra, els filtres mostrejats els dies 24, 26 i 31 de maig de 2021, i es va fer exactament el mateix que als blancs. En una meitat de cada filtre es van afegir 2.5 mg L^{-1} del mix de compostos de 10 mg L^{-1} i a l'altre meitat no se li va afegir res. Un cop extret i evaporat es va portar a 0.5 ml afegint les quantitats corresponents de patró intern. En obtenir els cromatogrames es va fer el càlcul de la recuperació de cada filtre i per últim es va fer una mitjana de les recuperacions.

Tots els resultats de recuperació ,tant dels blancs com de les mostres es poden trobar a la taula 4.

Un cop obtinguts tots els valors de recuperació, es fa el càlcul de la desviació estàndard (%RSD) d'aquestes, i s'obtenen els valors que es troben entre parèntesis al costat de cada valor de recuperació de la taula 4.

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

Taula 4. Resultats del paràmetres de qualitat del mètode: límit de detecció i quantificació. Valors de recuperació en filtre blanc i en filtre mostrejat.

Núm.	Compost	LDm (pg m ⁻³)	LQm (pg m ⁻³)	Recuperació (%)	
				Filtre blanc (%RSD, n=3)	Filtre mostra (%RSD, n=3)
				2500 ng L ⁻¹	2500 ng L ⁻¹
1	TEP	0.37	1.12	47.1 (1.8)	46.9 (0.4)
2	BTH	0.29	0.58	52.7 (6.3)	60.8 (4.1)
3	CIBT	0.76	1.02	69.1 (5.2)	68.9 (3.2)
4	BHT-Q	0.02	0.69	79.0 (9.5)	76.8 (10.0)
5	BHT	0.08	1.05	51.1 (33.1)	66.6 (4.8)
6	2,4-DTBP	0.06	0.65	78.8 (18.1)	81.6 (12.3)
7	TiBP	0.08	0.11	52.0 (22.1)	62.7 (1.6)
8	BHA	0.40	0.60	84.6 (15.3)	87.5 (4.2)
9	DMP	0.22	0.44	82.7 (4.7)	80.3 (6.3)
10	BTR	63.86	85.14	80.7 (6.6)	86.5 (7.4)
11	TBHQ	5.48	21.91	32.9 (4.9)	32.1 (4.5)
12	TBP	0.07	0.09	61.8 (5.5)	74.9 (5.2)
13	DEP	0.02	0.34	108.0 (10.1)	102.7 (13.3)
14	4TTR	0.84	2.10	85.2 (6.8)	83.6 (6.1)
15	MeSBT	0.66	1.65	90.2 (5.4)	106.4 (2.2)
16	5TTR	6.54	43.58	79.4 (7.2)	80.6 (2.8)
17	BSA	4.70	9.40	77.0 (7.2)	74.7 (6.4)
18	NH ₂ BT	6.87	17.18	107.8 (22.6)	102.2 (2.1)
19	BHT-CHO	0.02	0.32	100.5 (16.5)	110.3 (7.3)
20	BHT-OH	0.02	0.31	112.9 (17.8)	113.3 (12.6)
21	o-TSA	2.20	4.41	72.2(6.1)	79.7 (5.2)
22	OHBT	4.63	6.17	102.7(10.5)	113.8 (2.1)
23	Me-p-TSA	4.10	8.21	72.2 (5.5)	85.6 (10.4)
24	TCPP	0.76	1.90	78.3 (18.7)	92.5 (9.9)
25	p-TSA	24.42	48.85	11.4 (4.9)	71.9 (2.0)
26	XTR	78.87	105.16	54.0 (8.5)	66.8 (10.3)
27	DiBP	0.02	0.34	130.1 (9.9)	104.4 (11.4)
28	TCEP	3.28	6.56	85.5 (19.4)	107.0 (9.0)
29	BHT-COOH	594.28	1188.57	53.5 (35.6)	59.1 (7.1)
30	UV P	2.98	5.96	106.3 (14.2)	117.9 (2.9)
31	DEHA	0.02	7.38	85.7 (7.7)	95.2 (9.9)
32	TEHP	0.15	0.46	106.4 (29.4)	159.5 (6.8)
33	Allyl-BZT	2.70	5.41	96.3 (15.3)	113.4 (2.1)
34	UV320	1.62	6.47	62.4 (79.0)	129.9 (1.2)
35	EHDP	1.29	5.18	95.6(25.3)	108.6 (8.8)
36	DEHP	0.05	6.78	93.4 (10.5)	135.7 (64.0)
37	TPP	1.48	2.96	88.0 (24.8)	103.6 (8.8)
38	UV326	3.21	6.42	86.0 (14.9)	109.4 (3.5)
39	UV329	1.67	6.69	97.4 (6.3)	105.0 (4.4)
40	UV328	1.56	6.23	84.0 (16.1)	112.8 (17.5)
41	UV327	1.58	6.33	81.7 (15.7)	111.0 (18.8)
42	DnOP	0.55	7.35	90.3 (10.2)	95.6 (10.5)

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

Taula 4. Continuació

Núm.	Compost	LDm (pg m ⁻³)	LQm (pg m ⁻³)	Recuperació (%)	
				Filtre blanc (%RSD, n=3)	Filtre mostra (%RSD, n=3)
				2500 ng L ⁻¹	2500 ng L ⁻¹
42	DnOP	0.55	7.35	90.3 (10.2)	95.6 (10.5)
43	TTP	1.53	6.13	86.2 (23.7)	114.6 (5.3)
44	Irgafos 168	26.33	52.66	72.5 (9.4)	66.7 (10.3)
45	Irganox 1076	46.95	70.43	81.2 (8.2)	74.8 (9.1)

Un cop obtinguts els valors de recuperació, es pot observar com en la majoria dels casos les recuperacions del filtre blanc amb el de la mostra es mantenen. Això no obstant, s'aplicaran les recuperacions obtingudes en filtre mostrejat per determinar les concentracions dels compostos estudiats a les mostres de filtres PM₁₀ a Constantí, al ser aquestes calculades en una matriu més similar a la real.

5.3. Monitoreig

Com ja s'ha dit anteriorment, s'han agafat 8 mostres des del 24 de maig fins el 17 de juny, tots els dilluns i dimecres. El filtre amb els que s'ha mostrejat se'ls ha fet un pretractament que constava de posar-los duran 3 dies a la mufla a 350°C, un cop passat els tres dies, es van posar en un dessecador fins a arribar a la temperatura ambient. A continuació s'embolicaven individualment amb paper d'alumini i es guardaven al congelador a -20°C entre 1 i 5 dies.

Abans de mostrejar, primer es treien del congelador per a que arribes a temperatura ambient, a continuació es posava dins d'una bossa de plàstic per tal de que no pogués haver contaminació. Es va dur el filtre a Constantí i es va posar al captador de gasos, es va manipular el filtre amb guants de cotó per tal de no contaminar-lo.

Un cop passades les 24h de mostreig, s'agafaven les mostres i s'embolicaven en paper d'alumini deixant-les al congelador a -20°C fins la seva utilització.

Abans d'analitzar els filtres mostrejats es van treure del congelador i es van deixar al dessecador fins arribar a temperatura ambient. A continuació es van tallar en trossets petits i es van posar cada mostra en una cel·la d'extracció. Aquestes cel·les es posen al PLE i s'obté l'extracte. S'evapora fins a sequedat i s'afegeixen 125 µL del mix de 10 ppm dels deuterats d₄-BTR i d₄-p-TSA, i 50 µL del mix de 10 ppm dels deuterats d₁₀-ACP, d₁₀-PNT, d₂₇-TBP, d₄-DEHP i d₄-BTH i s'omple amb acetat d'etil fins a 500 µL. Aquestes solucions es posen al GCMS i s'obtenen els cromatogrames.

Un cop s'han obtingut els cromatogrames, amb les rectes de calibratge de cada compost, es passa l'àrea trobada a concentració en pg m⁻³. A la Taula5 es poden trobar els valors de concentració de les mitjanes de cada compost, i l'interval de concentració trobat durant els 8 dies de mostreig.

Taula 5. Valors dels compostos trobats a les mostres en pg m⁻³

Compost	Mitjana (pg m ⁻³)	Interval de
---------	-------------------------------	-------------

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

		concentració (pg m ⁻³)
TEP	47.6	33.9 – 69.8
BTH	556.9	173.8 – 1860.7
CIBT	<LQm	<LQm
BHT-Q	330.4	175.1 – 666.3
BHT	107.6	72.3 – 147.9
2,4-TBP	160.6	65.4 – 232.2
TIBP	137.8	97.6 – 180.6
BHA	19.1	11.1 – 30.9
DMP	<LQm	<LQm
BTR	644.8	271.1 – 1489.0
TBHQ	60.6	32.3 – 188.2
TBP	125.1	74.9 – 179.4
DEP	3837.7	1740.0 – 6788.5
4TTR	25.9	17.3 – 43.2
MeSBT	<LQm	<LQm
5TTR	190.4	124.1 – 273.4
BSA	102.6	62.7 – 152.6
NH ₂ BT	<LQm	<LQm
BHT-CHO	111.7	40.0 – 494.3
BHT-OH	17.0	11.7 – 26.0
<i>o</i> -TSA	28.7	17.2 – 43.8
OHBT	185.6	33.8 – 348.0
Me- <i>p</i> -TSA	65.4	39.3 – 89.2
TCPP	488.6	379.0 – 604.7
<i>p</i> -TSA	<LQm	<LQm
XTR	297.5	206.4 – 444.9
DiBP	3565.5	231.2 – 5806.9
TCEP	19.5	13.1 – 26.3
BHT-COOH	86891.4	249.6 – 147893.3
UV P	82.7	56.0 – 126.9
DEHA	15591.4	10249.1 – 19519.0
TEHP	663.9	298.4 – 2282.5
Allyl-BZT	53.1	36.1 – 79.7
UV320	31.6	20.5 – 46.8
EHDP	123.0	1.3 – 778.7
DEHP	445.6	<LQm – 1015.5
TPP	5.9	<LQm – 15.1
UV326	36.9	20.3 – 55.2
UV329	87.3	58.9 – 130.5
UV328	28.8	18.9 -43.1
UV327	32.2	22.1 – 50.7
DnOP	<LQm	<LQm
TTP	<LQm	<LQm
Irgafos 168	340.7	153.1 – 707.0
Irganox 1076	10520.0	1058.2 – 22981.6

Tots els contaminants orgànics emergent estudiats s'han trobat a les mostres recol·lectades en valors superiors als LQm, a excepció del CIBT, DMP, MeSBT, NH₂BT, *p*-TSA, DnOP i TTP.

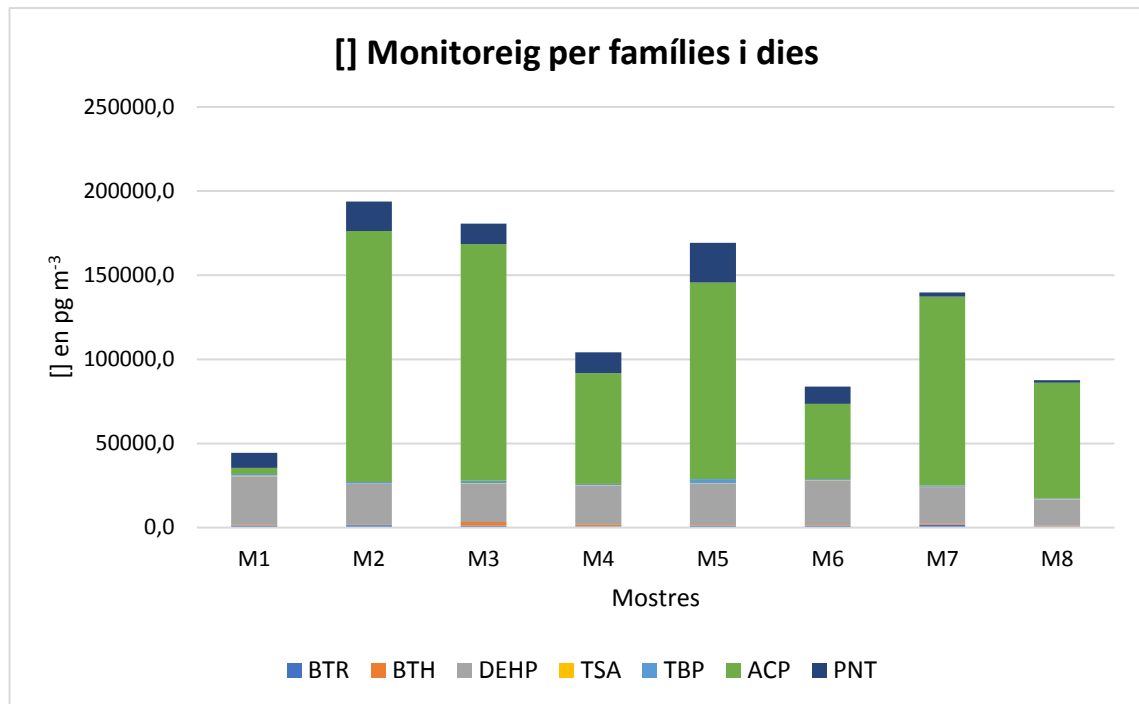


Figura 17. [] en pg m^{-3} de les famílies determinades en diferents mostres. Les dades numèriques es poden trobar a l'Annex Taula 8.

Si es comparen totes les mostres, es pot observar com la M2 es la que més concentració de tots els compostos junts i com no es veu una periodicitat en els resultats (Figura 9) es diu que aquest tipus de mostres són complicades d'analitzar ja que no són constants es troben en constant canvi. De totes les famílies la que té una concentració més elevada dels compostos són els antioxidants fenòlics i derivats (PAs). Aquest compostos poden venir de la degradació d'estructures voluminoses com són els irganox, el que s'ha trobat en major concentració és el 2,4-TBP amb una mitjana de 160.6 pg m^{-3} . I els derivats d'aquests són productes els productes de transformació d'aquests, i d'aquest grup el que més concentració ha donat a sigut el BHT-COOH que té uns valors superiors als límits de quantificació dels mètode i el segueix la BHT-Q. En canvi, el que menor concentració ha donat ha sigut el TBHQ amb una mitjana de 66.5 pg m^{-3} . Això té l'explicació que aquest derivat prové de la BHA¹⁴, i aquesta és l'antioxidant fenòlic amb menor concentració (19.1 pg m^{-3}).

La segona família que s'ha trobat en major concentració ha estat la dels esters ftalats (PAEs). Entre els compostos que formen aquesta família, els que té major concentració és el DEHA amb una concentració mitjana de $15591.4 \text{ pg m}^{-3}$ ja que conjuntament amb el DEHP són els compostos que més es fabriquen i s'importen en la unió europea. Tot i que aquestes concentracions segurament siguin pels polímers que s'utilitzen en el dia dia de les persones¹³. D'aquesta família de ftalats, el DMP no s'ha detectat, això ho explica el seu baix pes molecular (PM 194), com pesa tan poc es més fàcil que es trobi a la fase gasosa en comptes de la matèria particulada.

Les tres famílies que menys concentració dels compostos determinants s'ha trobat ha sigut la de les BTHs, les BSAs i els Tinuvin. En altres estudis¹⁵ també s'han trobat concentracions baixes de Tinuvin, fins a deu vegades menor que altres compostos.

6. Conclusions

CAT:El mètode analític (PLE/GC-MS) desenvolupat per a la determinació simultània de benzotriazoles, benzotiazoles, ftalats, Tinuvins, organofosfats, benzosulfonamides, antioxidants fenòlics i antioxidants aromàtics en un filtre microfibra de vidre per la matèria particulada (PM10) del poble de Constantí ha donat recuperacions elevades (110 - 80 %) i

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

altres com la TBHQ que té una recuperació de 32.1 %, i uns límits de detecció i quantificació del mètode baixos a nivells de pg m^{-3} .

A excepció del CIBT, el DMP, el MeSBT, el NH_2BT , la *p*-TSA, el DnOP i la TTP, que no s'han trobat a les mostres, tots els altres compostos s'han trobat al 100% de les mostres. Els compostos que s'han trobat a més concentració han sigut el BHT-COOH, la DEHA, i el Irganox 1076 en ordre descendent respectivament. Pel costat oposat, el compost que s'ha detectat i quantificat però que té menor concentració és la TPP.

Per tant, veient els resultats obtinguts es pot confirmar que aquest mètode desenvolupat serveix per detectar aquests compostos orgànics emergents en matèria particulada, trobant-se aquests en concentracions molt baixes.

EN: The analytical method (PLE / GCMS) developed for the simultaneous determination of particulate matter (PM10) of benzotriazoles, benzothiazoles, phthalates, tinuins, organophosphates, benzenesulfonamides, phenolic antioxidants and aromatic antioxidants in a glass microfibre filter of the village of Constantí has given high recoveries (110 – 80 %) and others such as TBHQ which has a recovery of 32.1 %, and low detection and quantification limits of the method at pg m^{-3} levels.

With the exception of CIBT, DMP, MeSBT, NH_2BT , *p*-TSA, DnOP and TTP, which were not found in the samples, all other compounds were found in 100 % of the samples. The most concentrated compounds were BHT-COOH, DEHA and Irganox 1076 in descending order, respectively. On the other hand, the compound that has been detected and quantified but has the lowest concentration is TPP.

Therefore, looking at the results obtained, it can be confirmed that this developed method serves to detect these emergent organic compounds in particulate matter, finding them in very low concentrations.

7. Bibliografia

- 1 URV grups de recerca. URL <http://www.quimica.urv.cat/gcroma/> (vist 1.6.21).
- 2 P. Herrero, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marcé, An overview of analytical methods and occurrence of benzotriazoles,

- benzothiazoles and benzosulfonamides in the environment, *Trends Anal. Chem.* 62 (2014) 46-55. Doi:10.1016/j.trac.2014.06.017.
- 3 J. Xue, Y. Wan, K. Kannan, Occurrence of benzotriazoles (BTRs) in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure, *Toxicol. Environ. Chem.* 99 (2019) 402-414. Doi:10.1080/02772248.2016.1196208.
- 4 S. Net, R. Sempéré, A. Delmont, A. Paluselli, B. Ouddane, Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological State of phthalates in different environmental matrices, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 4019-4035. doi:10.1021/es505233b.
- 5 Y. Wan, J. Xue, Benzothiazoles in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure, *J. Hazard. Mater.* 311 (2016) 37-42. Doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.057.
- 6 C. He, X. Wang, P. Thai, C. Baduel, C. Gallen, A. Bnaks, P. Baiton, K. English, J. F. Mueller, organophosphate and brominated flame retardants in Australian indoor environments: Level, sources, and preliminary assessment of human exposure, *Environ. Pollut.* 235 (2018) 670-679. Doi:10.1016/j.envpol.2017.12.017.
- 7 R. Liu, T. Ruan, T. Wang, S. Song, F. Guo, G. Jiang, Determination of nine benzotriazole UV stabilizers in environmental water samples by automated on-line solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta*. 120 (2014) 158-166. Doi:10.1016/j.talanta.2013.10.041.
- 8 R. Zhang, C. Li, Y. Li, X. Cui, L.Q. Ma, Determination of 2,6-di-tert-butyl-hydroxytoluene and its transformation products in indoor dust and sediment by gas chromatography-mass spectrometry coupled with precolumn derivatization, *Sci. Total Environ.* 619-620 (2018) 552-558. Doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.115.
- 9 A. Maceira, Caracterització química de l'atmosfera del camp de Tarragona i avaluació de l'exposició i el risc per a la població. Tesis Doctoral (2020), 31-47.
- 10 A. Maceira, R.M. Marcé, F. Borrull, Occurrence of benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivatives in outdoor air particulate matter samples and human exposure assessment, *Chemosphere*. 193 (2018) 557-566. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.073.
- 11 Maceira, A., Pecikoza, I., Marcé, R.M., Borrull, F. Multi-residue Analysis of Several High-Production-Volume Chemicals Present in the Particulate Matter from Outdoor Air. A Preliminary human Exposure Estimation. *Chemosphere* 2020, 252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126514>.
- 12 Maceira, A., Marcé, R.M., Borrull, F., 2019. Occurrence of plastic additives in outdoor air particulate matter from two industrial Parks of Tarragona, Spain : Human inhalation intake risk assessment. *J. Hazard. Mater.* 373, 649-659. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.014>.
- 13 Chen, Y., Lv, D., Li, X., Zhu, T., 2018. PM 2.5-bound phthalates in indoor and outdoor air in Beijing: Seasonal distributions and human exposure via inhalation. *Environ. Pollut.* 241, 369-377. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.081>.
- 14 R. Rodil, J.B. Quintana, R. Cela, Oxidation of synthetic phenolic antioxidants during water chlorination, *J. Hazard. Mater.* 199200 (2012) 73-81. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.058.

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

- 15** M. Rani, W.J. Shim, G.M. Han, M. Jang, Y.K. Song, S.H. Hong, Benzotriazole-typeultravioletstabilizersand antioxidants in plàstic marinedebrisandtheirnewproducts, Sci. Total Environ. 579 (2017) 745-754. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.033.

Determinació de compostos orgànics emergents en mostres d'aire

8. ANNEXOS

Taula 6. Concentracions en $\mu\text{g L}^{-1}$ de la minimització de blancs.

Compost	Àrea Terresdiatomees	Àrea Filtre + Terresdiatomees
2,4-TDP	77,95	57,34
TiBP	42,11	52,49
DMP	0.44	0.44
DEP	6965,07	5485,03
DiBP	1073,65	4755,59
DEHA	7.38	7.38
TEHP	138,31	123,07
DEHP	0.05	0.05

Taula 7. Concentracions en $\mu\text{g L}^{-1}$ de la optimització de blancs.

COMP.	Filtre amb terres sense mufla	Filtre amb terres amb mufla	Filtre sense terres amb mufla	Filtre sense terres amb mufla 3 dies
2,4-TDP	0,047	0,090	0,093	0,017
TiBP	0,053	0,042	0,047	0,031
DMP	0.00044	0.00044	0.00044	0.00044
DEP	4,336	3,812	2,832	0,351
DiBP	14,886	9,489	6,452	0,572
DEHA	0.00738	0.00738	0.00738	0.00738
TEHP	0,169	0,108	0,077	0,144
DEHP	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005

Taula 8. Concentració de cada família en pg m^{-3} per mostra

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Σ BTRs	1289,2	1361,4	1161,1	692,9	1118,9	1067,1	1873,2	705,7
Σ BTHs	381,2	243,3	2135,6	950,9	280,5	415,4	678,2	350,6
Σ PAEs	28919,4	24318,9	22698,8	23418,4	24718,5	26290,3	21581,5	15575,8
Σ BSAs	241,9	269,7	283,1	150,5	154,1	205,5	134,8	133,9
Σ OPEs	995,6	956,5	1521,9	726,2	2565,5	851,2	698,2	666,6
Σ PAs	3695,5	149068,9	140582,0	65759,8	116774,5	44670,0	112341,5	68695,7
Σ AAs	8961,1	17562,0	12197,0	12420,0	23637,0	10391,8	2442,2	1434,3