

**Aarón Alfonso Pellisa**

---

**Determinació de compostos  
orgànics volàtils i càlcul de risc  
per inhalació en aire de  
poblacions properes al Complex  
Petroquímic de Tarragona**

---

**Treball de fi de grau (Grau en Química)**

Dirigit per Dr. Francesc Borrull Ballarín i Dra. Laura Vallecillos Marsal

**Facultat de Química de Tarragona. Curs 2024/25**

*Cromatografia. Aplicacions Mediambientals.*

**Departament:** Química Analítica i Química Orgànica

**Període de realització:** 2n quadrimestre

## Agraïments

En primer lloc, m'agradaria expressar el meu enorme agraïment als meus supervisors del present treball per la seva ajuda i orientació en tot moment. Al Siscu, per obrir-me les portes del grup de recerca ara fa un any i brindar-me la millor oportunitat de la meua vida per a conèixer el món acadèmic des de dins. A la Laura, per la seva paciència i la seva inestimable ajuda per a superar totes i cadascuna de les traves que es presenten en la feina del dia a dia. Moltíssimes gràcies de tot cor als dos per deixar-me aprendre cada dia de vosaltres, no us podeu imaginar com d'agraït us estic.

També m'agradaria estendre aquest missatge a la resta de companys de CROMA tant als que ens veiem cada dia com als què hem coincidit en algun moment al grup per la seva acollida al grup i l'ajuda que em donen quan la necessito. A les Laures, la Judit, el Pol i l'Abril, per compartir les seves vivències i fer dels esmorzars una pel·lícula d'aventures. A la Marta Marchirant i la Lucía, per fundar amb mi el "Club del Chisme de Desorció Tèrmica" i compartir tants riures i confidències; gràcies per tot i espero poder seguir compartint més moments amb vosaltres fora de la universitat. A l'Alba, per lluitar amb mi *a full* les batalletes del Shimadzu i les rialles que compartim; sé que serà un gran plaer compartir amb tu aquest estiu i la nova etapa que ens ve, que de ben segur que ens en sortirem plegats. A la Marta, el Víctor i el Joan, desitjo que hàgiu après molt del grup com faig jo cada dia.

Donat que aquest treball suposa el final d'un camí llarg amb moltes corbes i entrebancs, voldria també fer un agraïment especial a les persones que m'han ajudat a recórrer-lo. A la meua família, per ser el meu estel i la raó dels meus esforços cada dia; gràcies per donar-me el vostre suport en tot el que faig i vetllar per mi tant en les alegries com en les dificultats. Als meus amics, per fer-me d'àncora en diferents moments de la meua vida i fer-me aprendre constantment tant d'ells com de mi mateix. Als companys que hem unit esforços en algun moment d'aquests 4 anys de grau, per creuar el nostre camí durant un període de temps per treure-ho tot endavant quan semblava que no arribàvem.

Per finalitzar, desitjaria fer arribar aquest agraïment a tota aquella gent que no he mencionat en aquestes pàgines però que creuen en mi i han contribuït a fer-me ser com soc avui en dia, doncs sense vosaltres aquest treball no seria el mateix. Per tant, no puc acabar de cap altra manera que no sigui reiterant **MOLTES GRÀCIES A TOTS I A TOTES PER TOT.**

# Índex

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| Acrònims utilitzats .....                                   | 1  |
| Resum.....                                                  | 2  |
| 1. Objectius de l'estudi .....                              | 3  |
| 2. Introducció i fonament teòric.....                       | 4  |
| 2.1. Localització i context geogràfic .....                 | 4  |
| 2.2. Compostos orgànics volàtils.....                       | 6  |
| 2.3. Mostreig de COVs .....                                 | 7  |
| 2.4. Desorció tèrmica.....                                  | 8  |
| 2.5. Anàlisi cromatogràfica i espectrometria de masses..... | 10 |
| 2.6. Avaluació del risc per inhalació .....                 | 12 |
| 3. Part experimental .....                                  | 14 |
| 3.1. Reactius utilitzats.....                               | 14 |
| 3.2. Pla de mostreig .....                                  | 16 |
| 3.3. TD-GC-MS .....                                         | 18 |
| 4. Resultats i discussió .....                              | 21 |
| 4.1. Validació instrumental.....                            | 21 |
| 4.2. Determinació dels COVs .....                           | 24 |
| 4.3. Càlcul de risc .....                                   | 28 |
| 4.3.1. Risc no cancerigen.....                              | 28 |
| 4.3.2. Risc cancerigen .....                                | 32 |
| 5. Conclusions.....                                         | 35 |
| 6. Bibliografia .....                                       | 37 |
| Annex I: Taula de valors de HQ.....                         | 39 |
| Annex II: Taula de valors de CR.....                        | 41 |
| Annex III: Contribució dels COVs al NCR (%).....            | 43 |
| Annex IV: Contribució dels COVs al CR (%) .....             | 45 |

## Acrònims utilitzats

- **AT** (*Average Time*): Període d'exposició mitjana
- **C**: Concentració
- **COVs**: Compostos orgànics volàtils
- **CR**: Risc cancerigen
- **ED** (*Exposure Duration*): Durada d'exposició
- **EF** (*Exposure Frequency*): Freqüència d'exposició
- **EI** (*Electron Ionization*): Ionització per impacte electrònic
- **ET** (*Exposure Time*): Temps d'exposició
- **GC**: Cromatografia de gasos
- **HQ**: Quocient de perillositat
- **IUR**: Unitat de risc d'inhalació
- **LODs**: Límits de detecció instrumentals
- **LOQs**: Límits de quantificació instrumentals
- **m<sub>d</sub>**: Massa retinguda a l'adsorbent
- **m<sub>b</sub>**: Massa al blanc
- **MDL**: Límits de detecció del mètode
- **MQL**: Límits de quantificació del mètode
- **MS**: Espectrometria de masses
- **NCR**: Risc no cancerigen
- **OMS**: Organització Mundial de la Salut
- **Q**: Quadropol simple
- **RfC**: Concentració de referència
- **Ru<sub>N</sub>** (*Theoretical diffusive uptake rate*): Taxa d'adsorció específica en condicions de referència
- **Ru<sub>T</sub>** (*Experimental diffusive uptake rate*): Taxa d'adsorció específica en condicions experimentals
- **SIM** (*Selected Ion Monitoring*): Monitorització d'ions seleccionats
- **TD**: Desorció tèrmica
- **US EPA** (*Environmental Protection Agency*): Agència de Protecció Ambiental d'Estats Units

## Resum

Tarragona és molt coneguda per ser la seu del pol petroquímic més important del sud d'Europa, fet que suscita interès des del punt de vista mediambiental pel que fa a l'estudi de compostos orgànics volàtils (COVs) en aire. Aquests contaminants poden causar danys a la salut, des de dermatitis i irritacions fins a danys més severos com càncer; és per això que en aquest treball es determinen 61 COVs en diferents ubicacions (Constantí, El Morell, el Complex Educatiu de Tarragona i Campclar), i es duu a terme un estudi de risc cancerigen i no cancerigen per a diferents grups poblacionals simulant un escenari de baixa exposició i un escenari d'alta exposició. Els resultats mostren riscos negligibles per a infants i nens, així com probabilitat de risc en adults, especialment a la població d'El Morell, sent l'1,3-butadiè el compost més significatiu pel que fa al càlcul dels diferents tipus de risc.

## Abstract

Tarragona is well known for being the headquarters of the most important petrochemical pole in southern Europe, a fact that arouses interest from the environmental point of view regarding the study of volatile organic compounds (VOCs) in air. These pollutants can cause health damage, from dermatitis and irritations to more severe diseases such as cancer; that is why in this work 61 VOCs are determined in different locations (Constantí, El Morell, the Educational Complex of Tarragona and Campclar), and a cancer and non-carcinogenic risk study is carried out for different population groups simulating a low exposure scenario and a high exposure scenario. The results show negligible risks for infants and children, as well as the probability of risk in adults, especially in the population of El Morell, with 1,3-butadiene being the most significant compound in terms of calculating the different types of risk.

## 1. Objectius de l'estudi

L'objectiu principal d'aquest treball és determinar el risc que presenten un conjunt de compostos orgànics volàtils sobre la salut humana a través de la seva inhalació i fer una comparativa entre poblacions del Camp de Tarragona.

En aquest sentit, es pretén fer la seva determinació en mostres d'aire de quatre poblacions properes al Complex Petroquímic de Tarragona mitjançant un mètode analític basat en desorció tèrmica seguida de cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses. Dues de les poblacions d'estudi estan ubicades prop del Polígon Nord i les dues restants són properes al Polígon Sud.

## 2. Introducció i fonament teòric

La contaminació atmosfèrica és un perill molt important per a la salut humana i, en conseqüència, la seva avaluació ha esdevingut un tema d'especial interès en els darrers anys. D'acord a la Organització Mundial de la Salut (OMS)<sup>1</sup>, gairebé tota la població mundial respira aire amb alts nivells de contaminants, i és per això que cada cop més països incorporen més mesures legals per fer front a aquesta problemàtica.

Aquest treball de fi de grau és fruit d'una col·laboració amb el grup de recerca Cromatografia. Aplicacions Mediambientals (CROMA) de la Facultat de Química de la URV en els projectes de transferència de coneixement de l'estudi de la qualitat de l'aire.

### 2.1. Localització i context geogràfic

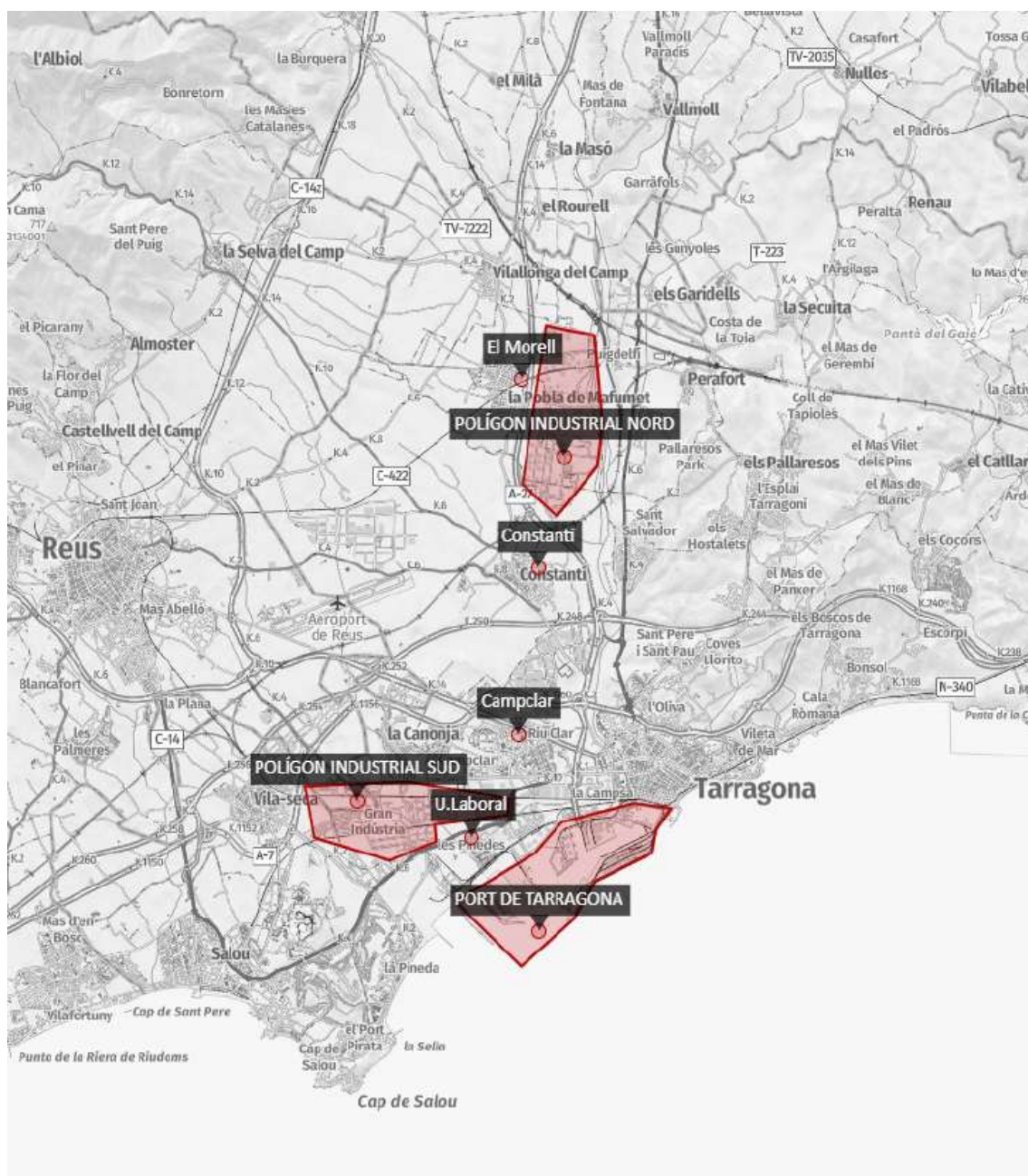
Tarragona és una província del sud de Catalunya que engloba 184 municipis, distribuïts en 10 comarques. Es diferencien dos grans àmbits territorials dins la província: el Camp de Tarragona i les Terres de l'Ebre.<sup>2</sup> En aquest cas, es centrarà en estudiar el primer.

Pel que fa a la seva capital, la ciutat de Tarragona, és una població de 57,89 km<sup>2</sup> amb una població de 141.018 habitants al 2024<sup>3</sup> amb un gran atractiu turístic pel seu patrimoni històric i el seu clima mediterrani. Aquest fet fa que sigui un punt de referència a la zona i presenti una gran mobilitat de persones durant tot l'any.

Cal destacar que és molt coneguda també perquè s'hi ubica el pol petroquímic més important del sud d'Europa, que es divideix en dos grans polígons industrials anomenats Nord i Sud. A més a més, el Port de Tarragona és un dels ports marítims industrials més importants d'Espanya i representa un recurs molt valuós per al Complex Petroquímic, atès que actua com a mitjà d'emmagatzematge i importació i exportació dels compostos químics. Ambdós polígons ocupen una superfície de gairebé 1200 hectàrees, incloent la zona portuària, i estan connectats a aquesta per carretera i per canonades per tal de facilitar-ne el transport.<sup>4</sup>

Al polígon industrial Nord es troba principalment Repsol: la refineria de petroli i plantes químiques dedicades a la producció majoritàriament d'1,3-butadiè, estirè i benzè, entre d'altres. D'altra banda, al polígon industrial Sud és on té lloc la major part de les produccions i, per tant, es troben indústries especialitzades en la producció de plàstics i altres derivats orgànics clorats com ara el clorur de vinil o el 1,2-dicloroetà.

A la imatge 1 es pot veure un mapa de la zona, on queden reflectits els dos polígons industrials que s'han comentat així com la zona portuària i les poblacions que s'hi troben als voltants d'aquest Complex Petroquímic:



Imatge 1. Localització geogràfica del Complex Petroquímic de Tarragona i poblacions properes.

## 2.2. Compostos orgànics volàtils

Els compostos orgànics volàtils (COVs) es defineixen com tots aquells compostos orgànics que a 20 °C tenen una pressió de vapor de 0,01 kPa o més, o una volatilitat equivalent en les condicions particulars d'ús.<sup>5</sup> Com és evident, aquesta definició inclou un ventall molt ampli de compostos químics que compleixen aquestes característiques; per això, cal fer una distinció més acurada entre ells com es veurà més endavant.

Els COVs es poden trobar en ambients exteriors i interiors, tot i que les concentracions més altes es solen detectar en ambients interiors degut a la seva acumulació progressiva. Les fonts d'emissió dels COVs poden ser tant naturals com antropogèniques. D'una banda, les fonts naturals inclouen principalment les emissions generades pels vegetals i incendis forestals on es generen aquests compostos per combustió. D'altra banda, les fonts antropogèniques són degudes a l'activitat humana i inclouen un gran ventall de fonts com ara el trànsit de vehicles, el qual constitueix la font principal, o d'altres com l'activitat industrial, l'ús de solvents orgànics, l'ús de pesticides per als conreus, els materials per a la construcció, el fum del tabac...<sup>6</sup>

Els COVs estan estretament relacionats amb la contaminació atmosfèrica, ja que molts d'ells són precursors de l'ozó: gràcies a la llum, els COVs poden reaccionar químicament amb òxids de nitrogen (NO<sub>x</sub>) per donar com a producte principal ozó. Tot i que en primera instància es podria pensar que l'ozó és beneficiós ja que ens protegeix de la radiació ultraviolada, és important diferenciar dos tipus d'ozó: l'estratosfèric i el troposfèric.<sup>7</sup> El primer és, efectivament, el que ens protegeix d'aquesta radiació; no obstant això, el segon és el component principal del conegut boirum fotoquímic i representa un risc important per a la salut. En el cas de la reacció esmentada entre els COVs i els NO<sub>x</sub>, l'ozó que es genera és del tipus troposfèric i, per tant, és perjudicial.

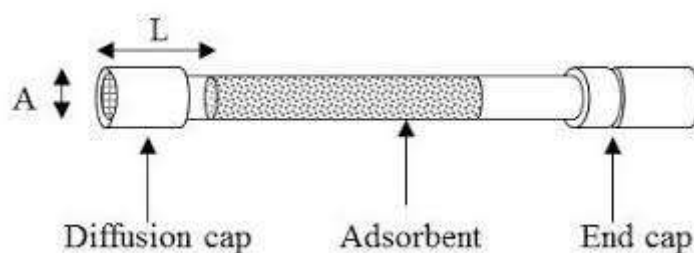
Pel que fa als efectes sobre la salut humana, a curt termini els COVs són coneguts per ser agents causants de danys com irritació ocular, nasal i de gola, així com marejos i nàusees. A més a més, a llarg termini, els COVs es relacionen amb el càncer i danys severs en el sistema nerviós; és per això que resulta imprescindible fer-ne un seguiment del seu estudi i estimar-ne el càlcul de risc en els humans.

### 2.3. Mostreig de COVs

En primer lloc, cal diferenciar que l'aire consta de dues fases: la fase gasosa, on es troben els compostos més volàtils, i la fase particulada, on s'hi troben els compostos més pesats. També hi ha compostos que es poden trobar tant a la fase gasosa com a la particulada. Per a l'estudi dels COVs d'aquest treball, la fase de l'aire que s'analitza és la gasosa.

Hi ha dues maneres de fer la presa de mostra, mitjançant un mostreig actiu o un mostreig passiu. El mostreig actiu proporciona dades d'un episodi concret, la qual cosa és especialment útil si es vol fer un estudi puntual. Contràriament, el mostreig passiu ofereix l'avantatge d'obtenir una mitjana en un període de temps relativament llarg (setmanal, mensual...) però no permet detectar episodis concrets. Ambdós mostrejors són efectius a l'hora de determinar COVs, però per la seva simplicitat, baix cost econòmic i donat que no interessa tant veure moments determinats sinó que es prefereix fer un estudi continuat en el temps, l'opció idònia per a la realització del mostreig és el mostreig passiu. Dit mostreig pot ser de dos tipus, axial o radial, però degut a la instrumentació emprada i el tipus d'estudi realitzat, es fan servir els mostrejors axials.

Aquests mostrejors depenen de la difusió dels anàlits cap a l'adsorbent i, com es pot veure a la imatge 2, consten de tres parts principals: el cap de difusió, a través del qual entren els compostos de l'aire al tub; l'adsorbent, on queden retinguts els anàlits; i el cap final, que serveix de protecció per al tub.



Imatge 2. Esquema d'un tub passiu.<sup>8</sup>

Aquest tipus de mostrejors tenen una contrapartida a considerar front els mostrejors actius, i és que normalment el que s'obtenen són dades de masses en comptes de concentració, per tant no s'obté informació útil i interpretable de manera directa. No obstant això, gràcies a la primera llei de Fick de la difusió es poden transformar aquestes

dades per a obtenir les concentracions, que al cap i a la fi és el que es pot interpretar. Per a fer-ho, s'utilitza l'equació 1 derivada de dita llei per a passar les dades de massa (habitualment en ng o µg) a concentració (µg/m<sup>3</sup>):

$$C = \frac{m_d - m_b}{Ru_T \cdot t} \times 10^6 \quad (1)$$

On  $C$  representa la concentració de l'anàlit a l'aire expressada en µg/m<sup>3</sup>, la  $m_d$  és la massa del compost retintut al adsorbent del tub (µg), la  $m_b$  és la massa del compost al blanc (µg),  $t$  representa el temps (min) i  $Ru_T$  és la taxa d'adsorció específica per a cada compost en les condicions experimentals (mL/min). Aquest darrer paràmetre es veu afectat per diferents factors com ara la temperatura, la humitat o la pressió i, en conseqüència, cal calcular-lo a partir de dades meteorològiques utilitzant l'equació 2:

$$Ru_T = Ru_N \times \left(\frac{T}{298}\right)^{3/2} \times \left(\frac{760}{P}\right) \quad (2)$$

On  $Ru_N$  representa la taxa d'adsorció específica per a cada compost en condicions de referència i, per tant, és una constant característica de cada COV;  $T$  és la temperatura mitjana del mostreig (K) i  $P$  és la pressió mitjana del mostreig (mmHg).<sup>9</sup>

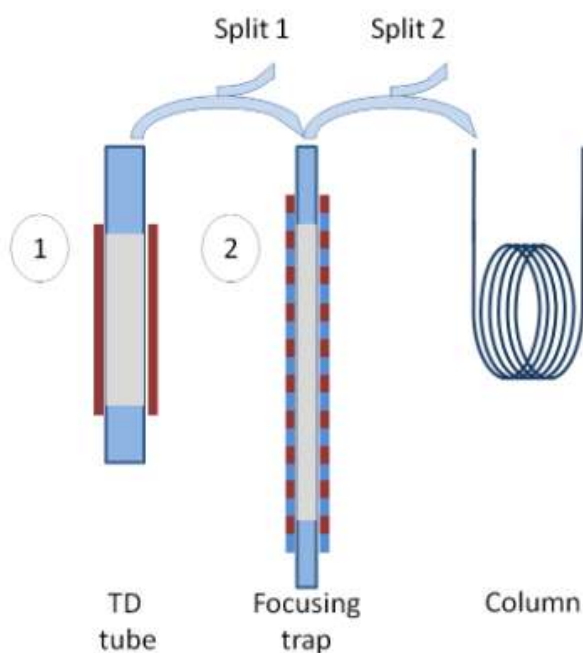
## 2.4. Desorció tèrmica

A fi de poder extraure i preconcentrar els anàlits adsorbits dins el tub durant el mostreig, es fa servir la tècnica de desorció tèrmica (TD), que ha guanyat especial rellevància en l'àmbit analític durant les darreres dècades. Aquesta tècnica presenta diversos avantatges importants, el principal dels quals és que no utilitza solvents orgànics i, per tant, podem dir que és una tècnica sostenible des del punt de vista mediambiental i evita l'aparició de pics amples de solvent al cromatograma, fet que podria superposar-se a alguns pics d'anàlits i ocultar-los. A més a més, és una tècnica fàcilment acoblable al sistema cromatogràfic i que presenta una bona sensibilitat i baixos límits de detecció (LODs), atès que s'analitza tota la mostra. D'altra banda, la desorció tèrmica té algun inconvenient com ara que no és compatible amb compostos que no siguin volàtils (és a dir, està exclusivament lligada a la cromatografia de gasos), la possible degradació dels adsorbents utilitzats que pugui interferir en les anàlisis i el cost de l'equip de desorció.<sup>10</sup>

El procés de desorció consisteix en dues etapes: la desorció del tub i la desorció de la trampa criogènica. En la primera desorció, l'objectiu és extraure els compostos retenguts en l'adsorbent i conduir-los a la trampa freda, on es focalitzen i queden retenguts. A fi d'aconseguir aquesta fita, s'escalfa el tub a temperatures elevades durant un temps determinat i s'hi fa passar un corrent de gas portador per a què condueixi els anàlits a la trampa criogènica. Durant aquest primer pas es pot dividir el flux, conegut com a *split*, per a eliminar compostos no desitjats o per a recollir una part de la mostra per a analitzar-la posteriorment. En cas que no es faci aquesta divisió de flux, parlem de mode *splitless*.

Un cop els anàlits han estat desorbts del tub i conduïts a la trampa criogènica, té lloc la segona desorció, l'objectiu de la qual és fer passar els anàlits retenguts a la trampa fins al cromatògraf. Per tal de fer-ho, s'escalfa la trampa ràpidament a temperatures elevades durant un temps determinat juntament amb un petit flux de gas portador aplicat en direcció contrària a la que els anàlits hi han quedat retenguts. També es pot aplicar un mode *split* si es desitja, o pel contrari es pot treballar en mode *splitless*. A la imatge 3 es pot veure un esquema general dels passos que hem comentat.

Com que l'equip de desorció tèrmica està acoblat al cromatògraf, un cop desorbts de la trampa criogènica els anàlits passen a través d'una línia de transferència fins a l'injector del cromatògraf. Aquesta línia de transferència també està escalfada elèctricament i serveix de nexa d'unió entre els dos equips.

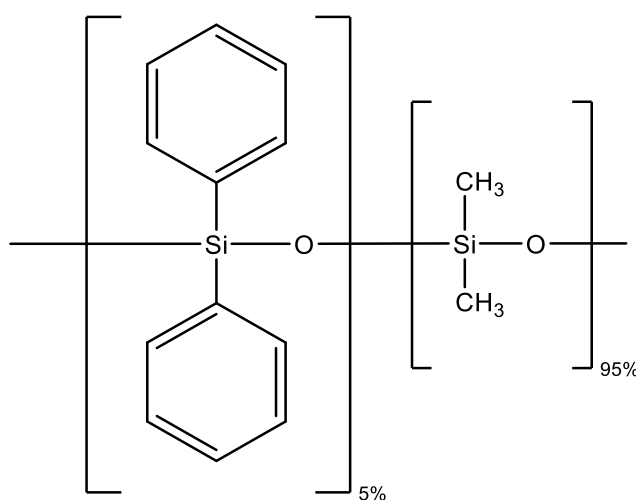


Imatge 3. Fonament de la tècnica de desorció tèrmica.

## 2.5. Anàlisi cromatogràfica i espectrometria de masses

Un cop finalitzada la desorció tèrmica, els anàlits es separen i analitzen mitjançant cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (GC-MS).

La cromatografia de gasos és una tècnica analítica molt eficient per a la separació de compostos volàtils, com és el cas dels COVs. Es disposa de diferents tipus de columnes per a la GC, tot i que les més habituals per a la determinació de COVs són les columnes capil·lars de 5%-fenil-95%-polidimetilsiloxà, conegudes com a Zebron ZB-5. L'estructura química d'aquest polímer es pot veure a continuació a la imatge 4:



Imatge 4. 5%-fenil-95%-polidimetilsiloxà

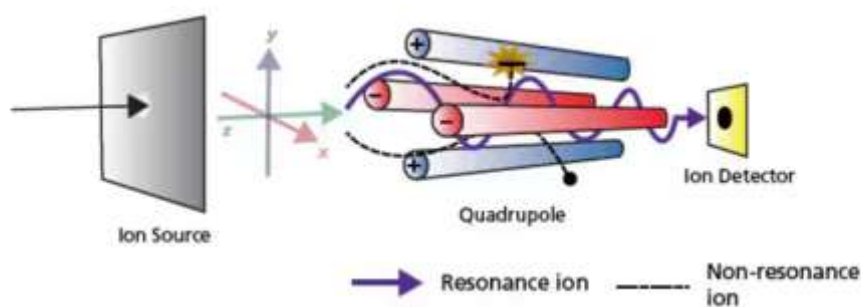
Les dimensions de la columna cromatogràfica són variables, n'hi ha de molts tipus, però les més habituals són de 30 m i de 60 m de llargada, amb dimensions de diàmetre intern de 0.25 o 0.32 mm. Típicament pels COVs, s'han emprat amb èxit columnes de 60 m de llargada i 0.32 mm de diàmetre intern. Un altre paràmetre característic de la columna cromatogràfica és l'espessor de la pel·lícula, que sol ser 0.25 o 1 µm.

El detector que es fa servir per a identificar i quantificar els compostos és l'espectròmetre de masses. La tècnica de l'espectrometria de masses (MS) és molt sensible i selectiva per a la determinació dels anàlits, doncs l'espectre obtingut és específic per a cada compost. Precisament un dels avantatges d'aquesta tècnica és que s'obtenen el cromatograma i l'espectre de masses, la qual cosa implica que es disposa de més informació per a poder confirmar quins són els compostos en qüestió i poder-los quantificar.

Hi ha dos modes de treball per a aquest detector, el mode *Full-Scan* (o simplement *Scan*) i el mode *Selected Ion Monitoring* (conegut popularment com a *SIM*). El primer mode consisteix en fer un escaneig de tots els ions seqüencialment en un rang massa/càrrega ( $m/z$ ) definit i, per tant, resulta molt útil per a fer anàlisis qualitatives de la mostra. En contraposició, el segon mode consisteix a seleccionar els ions d'una relació  $m/z$  concreta i per tant només es detectaran un grup reduït d'ells, fent augmentar la sensibilitat del detector i, en conseqüència, fent baixar els LODs.<sup>11</sup> En qualsevol cas, és clar que el mode *SIM* és excel·lent per a fer anàlisis quantitatives. No obstant això, també es pot utilitzar el mode *Full-Scan* per a quantificar, especialment quan hi ha un nombre molt elevat de compostos al cromatograma, com és aquest cas, doncs resulta gairebé impossible establir bé les finestres amb tants compostos junts.

Pel que fa a la font d'ionització emprada en l'espectròmetre de masses, aquesta és per impacte electrònic (EI), que consisteix en el bombardeig d'electrons amb alta energia contra les molècules, fent que aquestes es fragmentin d'una manera específica i puguem obtenir espectres concrets i reproduïbles per a cada compost.

D'altra banda, l'analitzador de l'espectròmetre de masses utilitzat és un quadrupol simple (Q), que presenta bona sensibilitat i selectivitat. Com bé indica el seu nom, consisteix en quatre pols a través dels quals els ions generats pel bombardeig electrònic es separen d'acord a la seva relació  $m/z$ . Per variació del voltatge, podem aconseguir que els ions d'una relació  $m/z$  concreta mantinguin una oscil·lació estable fins arribar al detector, i els ions d'altres relacions  $m/z$  es tornin inestables, fent que aquests acabin sortint del sistema abans de ser detectats. A la imatge 5 s'observa un esquema general del funcionament del quadrupol simple que s'acaba de veure, on s'aprecia que només els ions que mantenen l'oscil·lació estable (en ressonància) arriben al detector i la resta acaben sortint sense arribar-hi.



Imatge 5. Esquema de funcionament del quadrupol.<sup>12</sup>

## 2.6. Avaluació del risc per inhalació

Com s'ha dit anteriorment, l'objectiu clau d'aquest treball consisteix en l'estimació del risc que presenten per a la salut humana els COVs de l'estudi, a través de la seva inhalació. En primer lloc, però, cal fer-ne la determinació de la seva concentració mitjançant les tècniques que s'han anat comentant al llarg de la introducció. Un cop feta la seva determinació, passem a veure en què consisteix el càlcul de risc.

El risc per a la salut ve donat per la concentració de COVs a la què són capaços de provocar danys en l'organisme sota una exposició prolongada en el temps. Cal diferenciar però dos tipus importants de risc: el risc no cancerigen i el risc cancerigen. El tipus i la severitat del dany causat depèn de diversos factors com ara del compost en qüestió, de la magnitud i del temps d'exposició a la què l'individu es trobi sotmès i de les sensibilitats o situació mèdica que hom presenti.<sup>13</sup>

A fi de dur a terme el càlcul de risc no cancerigen, es fa servir l'equació 3 corresponent al quocient de perillositat (HQ):

$$HQ = \frac{C}{RfC} \quad (3)$$

On  $C$  és la concentració del compost ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) i  $RfC$  és la concentració de referència de risc per inhalació característica de cada compost ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Aquesta equació, però, és prou general i no permet diferenciar situacions de risc. No obstant això, si es vol fer un estudi més detallat com en aquest treball, es pot calcular el risc en zones d'alta o baixa exposició i també segons el grup d'edat: infants (1-6 anys), nens (6-12 anys) i adults. Pel que fa a la diferenciació de zones altes i baixes, s'utilitza com a  $C$  el percentil 95 de les concentracions dels compostos per a la situació d'alta exposició i la mitjana geomètrica de les concentracions per a la situació de baixa exposició. Per a fer la diferenciació poblacional, s'introdueixen un seguit de paràmetres característics de cada subgrup d'edat a l'expressió anterior; de tal manera que s'obté l'equació 4:

$$HQ = \frac{C \times ET \times EF \times ED}{RfC \times AT \times \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ dia}}} \quad (4)$$

On  $ET$  és el temps d'exposició ( $\text{h} \cdot \text{dia}^{-1}$ ),  $EF$  és la freqüència d'exposició ( $\text{dies} \cdot \text{anys}^{-1}$ ),  $ED$  és la durada d'exposició (anys) i  $AT$  és el període d'exposició mitjana (dies). En el cas del càlcul de risc no cancerigen, aquest darrer paràmetre s'agafa en funció de si el compost és carcinogen o no carcinogen; en cas que no ho sigui,  $AT$  es calcula com  $ED$  per  $365 \text{ dies} \cdot \text{any}^{-1}$  mentre que, si és carcinogen,  $AT$  és un valor constant com es veurà a continuació.

Pel que fa a la realització del càlcul del risc cancerigen ( $CR$ ), es fa servir l'equació 5:

$$C = IUR \times C \quad (5)$$

On  $IUR$  representa la unitat de risc d'inhalació característica de cada compost ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>-1</sup> i  $C$  s'ha definit en el paràgraf anterior. Si, de nou, es vol fer la diferenciació entre zones i entre grups poblacionals, cal reescriure l'equació anterior per tal d'incorporar els paràmetres anteriors, de tal manera que s'obté l'equació 6:

$$CR = \frac{IUR \times C \times ET \times EF \times ED}{AT \times \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ dia}}} \quad (6)$$

En el cas del risc cancerigen, aquest tipus de risc s'entén com la possibilitat de patir càncer per exposició a la inhalació d'aquests compostos en una vida mitjana de 70 anys, i per tant  $AT$  es calcula com  $70 \text{ anys} \cdot 365 \text{ dies} \cdot \text{any}^{-1}$ , el que dona 25550 dies com a constant per a aquest paràmetre en l'estudi de risc carcinogen.<sup>10,13-15</sup>

Així doncs, per a la diferenciació entre zones, es calcula de la mateixa manera que en el cas no carcinogen (és a dir, utilitzant el percentil 95 en el cas de les zones d'alta exposició i la mitjana geomètrica per a les zones de baixa exposició) i, per a la diferenciació entre grups, s'utilitzen les constants anteriors segons el cas que pertoqui. D'aquesta manera, es pot dur a terme una anàlisi més a fons del risc que presenten els COVs en les poblacions d'estudi d'aquest treball.

No obstant això, cal reiterar que aquestes equacions corresponen a un estudi teòric sobre el risc de patir efectes adversos provocats per l'exposició a aquest tipus de compostos. En qualsevol cas, cal tenir present que el risc associat a aquesta problemàtica depèn de molts altres factors i òbviament aquest estudi teòric no té en compte les particularitats de cada persona sinó que dona uns resultats generalitzats. Per tant, malgrat que es pugui fer una anàlisi en funció de diferents variables, no es pot pas particularitzar l'estudi de risc a un cas d'un individu concret.

### 3. Part experimental

#### 3.1. Reactius utilitzats

Per a la validació del mètode instrumental, es van preparar patrons dels 61 COVs que podem veure a la taula 1. Per a preparar dits patrons, es van utilitzar les barreges comercials EPA 524.2 Revision 4 Mix i EPA 502/504 Volatile Organic Calibration Mix SS, ambdues de concentració 2000 mg/L preparades en metanol (Supelco, Bellefonte, USA). A més a més, es van preparar solucions individuals de 2000 mg/L en metanol dels següents COVs: n-pentà, i-pentà, n-hexà, n-heptà, n-octà, isoprè, (cis/trans) 2- pentè, 1-hexè, 2-butanona, etanol, 1-propanol, alcohol isopropílic, acetat d'etil (Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemanya), 1-metilnaftalè i 2-metilnaftalè (Riedel-de Haën, Seelze, Alemanya), 2-etiltoluè, 3-etiltoluè, 4-etiltoluè, 1,3-dietilbenzè i 1,4-dietilbenzè (Fluka, Buchs, Suïssa). Tots els patrons són de puresa major del 97%. A banda d'això, es va preparar un patró d'1,3-butadiè de 2000 mg/L en toluè a partir de la solució comercial del 20% en pes de Sigma-Aldrich, doncs no es pot preparar conjuntament amb la resta ja que el solvent d'aquesta solució és un dels anàlits de l'estudi.

Taula 1. Compostos orgànics volàtils d'estudi.

|    | <b>Compost</b>                | <b>No.CAS</b> | <b>Pes molecular (g/mol)</b> |
|----|-------------------------------|---------------|------------------------------|
| 1  | 1,3-butadiè                   | 106-99-0      | 54,09                        |
| 2  | Etanol                        | 64-17-5       | 46,07                        |
| 3  | i-Pentà                       | 78-78-4       | 72,15                        |
| 4  | Alcohol isopropílic           | 67-63-0       | 60,10                        |
| 5  | n-Pentà                       | 109-66-0      | 72,15                        |
| 6  | Dietilèter                    | 60-29-7       | 74,12                        |
| 7  | 2-trans-pentè                 | 646-04-8      | 70,13                        |
| 8  | Isoprè                        | 78-79-5       | 68,12                        |
| 9  | 2-cis-pentè                   | 627-20-3      | 70,13                        |
| 10 | Acrilonitril                  | 107-13-1      | 53,06                        |
| 11 | Diclorometà                   | 75-09-2       | 84,93                        |
| 12 | Acetat de metil               | 79-20-9       | 74,08                        |
| 13 | Disulfur de carboni           | 75-15-0       | 76,15                        |
| 14 | 1-propanol                    | 71-23-8       | 60,10                        |
| 15 | Metil <i>tert</i> -butil èter | 1634-04-4     | 88,15                        |
| 16 | Acetat de vinil               | 108-05-4      | 86,09                        |
| 17 | 2,3-dimetilbutà               | 79-29-8       | 86,18                        |
| 18 | 1-hexè                        | 592-41-6      | 84,16                        |
| 19 | 2-metilpentà (isohexà)        | 107-83-5      | 86,18                        |

Taula 1 (continuació)

|    |                              |          |        |
|----|------------------------------|----------|--------|
| 20 | 2-butanona                   | 78-93-3  | 72,11  |
| 21 | n-Hexà                       | 110-54-3 | 86,18  |
| 22 | Acetat d'etil                | 141-78-6 | 88,11  |
| 23 | Cloroform                    | 67-66-3  | 119,37 |
| 24 | Tetrahidrofurà               | 109-99-9 | 72,11  |
| 25 | <i>Tert</i> -butil etil èter | 637-92-3 | 102,17 |
| 26 | 1,1,1-tricloroetà            | 71-55-6  | 133,40 |
| 27 | 1-clorobutà                  | 109-69-3 | 92,57  |
| 28 | 1,2-dicloroetà               | 107-06-2 | 98,96  |
| 29 | Benzè                        | 71-43-2  | 78,11  |
| 30 | Tetraclorur de carboni       | 56-23-5  | 153,80 |
| 31 | 3-metilhexà                  | 589-34-4 | 100,20 |
| 32 | i-Octà                       | 540-84-1 | 114,23 |
| 33 | n-Heptà                      | 142-82-5 | 100,20 |
| 34 | 1,4-dioxà                    | 123-91-1 | 88,11  |
| 35 | Metacrilat de metil          | 80-62-6  | 100,12 |
| 36 | Toluè                        | 108-88-3 | 92,14  |
| 37 | n-Octà                       | 111-65-9 | 114,23 |
| 38 | Tetracloroetà                | 127-18-4 | 165,80 |
| 39 | Clorobenzè                   | 108-90-7 | 112,55 |
| 40 | Etilbenzè                    | 100-41-4 | 106,16 |
| 41 | m-xilè                       | 108-38-3 | 106,16 |
| 42 | p-xilè                       | 106-42-3 | 106,16 |
| 43 | Estirè                       | 100-42-5 | 104,15 |
| 44 | o-xilè                       | 95-47-6  | 106,16 |
| 45 | Isopropilbenzè (cumè)        | 98-82-8  | 120,19 |
| 46 | n-propilbenzè                | 103-65-1 | 120,19 |
| 47 | 3-etiltoluè                  | 620-14-4 | 120,19 |
| 48 | 4-etiltoluè                  | 622-96-8 | 120,19 |
| 49 | 1,3,5-trimetilbenzè          | 108-67-8 | 120,19 |
| 50 | 2-etiltoluè                  | 611-14-3 | 120,19 |
| 51 | <i>tert</i> -butil benzè     | 98-06-6  | 134,22 |
| 52 | 1,2,4-trimetilbenzè          | 95-63-6  | 120,19 |
| 53 | p-isopropiltoluè             | 99-87-6  | 134,22 |
| 54 | 1,2,3-trimetilbenzè          | 526-73-8 | 120,19 |
| 55 | 1,3-dietilbenzè              | 141-93-5 | 134,22 |
| 56 | 1,4-dietilbenzè              | 105-05-5 | 134,22 |
| 57 | n-butylbenzè                 | 104-51-8 | 134,22 |
| 58 | 1,2-dietilbenzè              | 135-01-3 | 134,22 |
| 59 | Naftalè                      | 91-20-3  | 128,17 |
| 60 | 2-metilnaftalè               | 91-57-6  | 142,20 |
| 61 | 1-metilnaftalè               | 90-12-0  | 142,20 |

### 3.2. Pla de mostreig

Per a la realització d'aquest treball de fi de grau, el mostreig es duu a terme a un total de quatre localitzacions del Camp de Tarragona. D'una banda, les poblacions de Constantí i El Morell són properes al polígon industrial Nord. D'altra banda, els punts del Complex Educatiu de Tarragona (conegut antigament com a Universitat Laboral) i Campclar són propers al polígon industrial Sud.

Aquests mostrejors es duen a terme al voltant d'estacions de la Xarxa de vigilància i previsió de la contaminació atmosfèrica de Catalunya instal·lades en aquestes poblacions com la que es pot veure a la imatge 6, a excepció d'El Morell, on el mostreig es duu a terme en instal·lacions pròpies del grup de recerca a la localitat; i Campclar, on té lloc al camp de futbol municipal "La Granja".



Imatge 6. Estació de vigilància de la Generalitat.

El període de mostreig és de 14 dies, és a dir, es fan dos mostrejors mensualment a cadascun d'aquests llocs, i es fan els dijous els del polígon Sud i els divendres els del polígon Nord. D'aquesta manera, donat que són 4 punts i es fan dos mostrejors mensualment, s'obtenen un total de 16 dades per a la determinació dels COVs i el càlcul de risc d'aquest treball.

Pel que fa a la presa de mostra, aquesta es realitza amb un tub de desorció tèrmica d'acer inoxidable desactivat i preconditionat FLM<sup>TM</sup> Carbopack<sup>TM</sup> X O.D. x I.D. x L 1/4 in. (6.35 mm) × 3 1/2 in. (89 mm). A la figura 7 es pot veure una imatge dels tubs mencionats, emprats en l'estudi.



**Imatge 7. Tub de desorció tèrmica Carbopack.<sup>16</sup>**

Per a la instal·lació d'aquests tubs, s'obre el tap contrari a la fletxa que hi ha marcada al tub indicant la direccionalitat i s'hi posa un difusor. Aleshores, es col·loca el tub de forma vertical lligat amb una brida i protegit amb un tub de PVC al lloc desitjat, en direcció a les químiques per evitar efecte d'apantallament i es col·loca el més camuflat possible a una alçada suficientment alta per a minimitzar la possibilitat de furt i tenir una bona circulació d'aire. A la imatge 8 es veu un tub en un punt de mostreig, amb el tub de PVC i lligat amb una brida.

Un cop instal·lat el tub, hi roman durant el període de mostreig i, un cop passat aquest temps, es va al lloc a recollir-lo i s'hi posa un altre. Així, es manté un estudi constant a les localitats descrites anteriorment.



**Imatge 8. Tub en mostreig.**

### 3.3. TD-GC-MS

Com s'ha dit, per a la determinació dels COVs es fa servir un mètode basat en desorció tèrmica seguida de cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses. Pel que fa a la primera etapa, la desorció tèrmica dels anàlits, l'equip utilitzat per a dur-la a terme és l'equip Markes International UNITY-ULTRA-xr<sup>TM</sup> com el que es mostra a la imatge 9 adjuntada a continuació.



Imatge 9. Equip de desorció tèrmica utilitzat.

El mètode de desorció emprat ja havia estat desenvolupat i optimitzat anteriorment al grup de recerca i, en conseqüència, els seus paràmetres s'han aprofitat per a la realització d'aquest treball de fi de grau.

Així, com a gas portador es fa servir heli amb un flux de 20 mL/min durant 10 minuts per a la desorció del tub, que s'escalfa fins a 300 °C. Després, la trampa s'escalfa ràpidament a aquesta temperatura durant 10 minuts també per a fer-ne la seva desorció. En aquest cas, es treballa en mode *splitless* per a la desorció del tub i en mode *split* amb un flux de 5 mL/min per a la desorció de la trampa. El nitrogen necessari per al refredament de la trampa i l'heli emprats són ambdós del 99,999 % de puresa i proveïts per Carburos Metàlics (Barcelona, Espanya). A la taula 2 es poden veure els paràmetres emprats per a la desorció tèrmica.

Taula 2. Paràmetres optimitzats de la desorció tèrmica.

| <b>Desorció del tub</b>      |                        |
|------------------------------|------------------------|
| <i>Temperatura</i>           | 330 °C                 |
| <i>Flux d'heli</i>           | 20 mL/min              |
| <i>Temps</i>                 | 10 min                 |
| <i>Mode</i>                  | Splitless              |
| <b>Desorció de la trampa</b> |                        |
| <i>Trampa criogènica</i>     | Trampa de carbó, -25°C |
| <i>Temperatura</i>           | 330 °C                 |
| <i>Temps</i>                 | 10 min                 |
| <i>Mode</i>                  | Split 5 mL/min         |

Seguidament, té lloc la separació cromatogràfica. La columna que s'utilitza per a fer les anàlisis d'aquest treball és la columna capil·lar Zebron ZB-5 que, com hem vist a la secció 3.5 de la introducció, és la més habitual per a la separació dels COVs. En el nostre cas, les dimensions de la fase estacionària utilitzada són 60 m x 0.32 mm x 1 µm i són perfectament aplicables per a la determinació dels COVs d'aquest estudi.

El mètode cromatogràfic també s'ha aprofitat d'estudis anteriors desenvolupats al grup de recerca i consisteix en un gradient de temperatures que comença en 40 °C durant 5 minuts i després augmenta fins a 140 °C a un ritme de 6 °C/min. Aleshores, augmenta fins a 220 °C a un ritme de 15 °C/min i s'hi manté durant 8 minuts. La detecció es realitza amb espectrometria de masses en mode Scan, atès la gran quantitat de compostos que s'estudien (veure secció 2.5). En total, cada anàlisi cromatogràfic té una durada de 35 minuts que, si es tenen en compte els 20 minuts que dura la desorció tèrmica, es converteixen en gairebé 1 hora d'anàlisi complet per a cada tub.

Els paràmetres cromatogràfics utilitzats per a la determinació dels COVs i l'equip emprat, que és GC Agilent 8860 GC amb MS Agilent 5977C MSD, es poden veure a la taula 3 i la imatge 10 respectivament:

Taula 3. Paràmetres cromatogràfics emprats per a les anàlisis.

| GC                          |                                                              |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <i>Columna</i>              | Zebtron ZB-5 (60 m, 0.32 m, 1.0 µm)                          |
| <i>Flux d'heli</i>          | 1.2 mL/min                                                   |
| <i>Rampa de temperatura</i> | 40 °C (5 min) 6 °C/min<br>140 °C 15 °C/min<br>220 °C (8 min) |
| MS                          |                                                              |
| <i>Mode d'adquisició</i>    | SCAN                                                         |
| <i>Interval m/z</i>         | 35-280                                                       |
| <i>Potencial aplicat</i>    | 70 eV                                                        |



Imatge 10. Equip GC/MS Agilent utilitzat.

## 4. Resultats i discussió

### 4.1. Validació instrumental

Malgrat que, com s'ha comentat amb anterioritat en aquest treball, el mètode ja havia estat optimitzat anteriorment al grup de recerca, cal refer les rectes de calibratge per assegurar que no hagin variat en el temps. Per a fer-ho, es fan dos blancs d'un tub de desorció tèrmica per assegurar-nos que realment està net. Si és així, amb l'ajut d'un anell d'injecció de solucions Markes<sup>17</sup> i amb l'ajut d'una xeringa, es punxa 1 µL de la solució patró corresponent (veure secció 4.1 de la part experimental) mitjançant la tècnica sandvitx, en què la mostra a punxar queda localitzada entre dues capes d'aire. Esperem 15 segons i, després, deixem purgar durant 5 min amb heli per evaporar el solvent amb un flux de 100 mL/min (excepte en el calibratge de l'1,3-butadiè, en què el flux és de 50 mL/min) i, seguidament, es duu a terme la desorció del tub i l'anàlisi cromatogràfica. Finalment, es repeteix aquest procés diferents cops fent variar la concentració a fi de verificar l'interval de linealitat dels compostos. Les rectes obtingudes presenten un coeficient de determinació ( $R^2$ ) superior a 0.99, el que és indicatiu d'una bona linealitat.

Cadascun dels compostos té el seu espectre de masses característic i això és especialment útil, ja que permet establir uns ions determinats per a la seva identificació. Per a fer-ho, en primer lloc s'agafa un ió, anomenat ió quantificador i se li assigna una concentració de referència del 100 %. A continuació, s'agafen dos o tres ions més, anomenats ions qualificadors, i se'ls hi assigna una concentració relativa respecte l'ió quantificador. Típicament s'agafa com a ió quantificador l'ió més abundant de l'espectre de masses, tot i que no té perquè ser sempre així, ja que potser aquell ió no és només característic d'aquell compost i es prefereix triar-ne un altre que sí que ho sigui. En qualsevol cas, tot i que es treballi en mode Scan, la ràtio relativa entre aquests ions és especialment útil per a dur a terme la identificació correctament, doncs els cromatogrames que s'obtenen en aquestes anàlisis són molt complexos i és fàcil confondre alguns pics.

A la taula 4 es pot veure un recull dels compostos amb els seus temps de retenció, els seus ions quantificadors i qualificadors per a cada COV, així com els límits de detecció i de quantificació instrumentals (LOD i LOQ) i els límits de detecció i quantificació de mètode (MDL i MQL), determinats a partir dels LODs i LOQs emprant l'equació 1 (veure la secció 2.3 de la introducció d'aquest treball).

Taula 4. Paràmetres del mètode emprat.

|    | Compost                       | tR (min) | Ió quantificador* | Ions qualificadors*           | LODs (ng) | LOQs (ng) | MDL (µg·m <sup>-3</sup> ) | MQL (µg·m <sup>-3</sup> ) |
|----|-------------------------------|----------|-------------------|-------------------------------|-----------|-----------|---------------------------|---------------------------|
| 1  | 1,3-butadiè                   | 4,87     | 54                | 53 (69%), 50 (31%), 39 (85%)  | 0,05      | 0,10      | 0,0050                    | 0,010                     |
| 2  | Etanol                        | 5,50     | 45                | 46 (37%), 43 (21%)            | 0,05      | 0,10      | 0,0027                    | 0,0053                    |
| 3  | i-Pentà                       | 5,76     | 43                | 57 (79%), 41 (95%), 42 (85%)  | 0,10      | 0,50      | 0,0088                    | 0,044                     |
| 4  | Alcohol isopropílic           | 6,30     | 45                | 43 (22%), 41 (8%)             | 0,05      | 0,10      | 0,0035                    | 0,0071                    |
| 5  | n-Pentà                       | 6,31     | 43                | 57 (20%), 42 (59%), 41 (51%)  | 0,05      | 0,10      | 0,0042                    | 0,0085                    |
| 6  | Dietilèter                    | 6,56     | 59                | 74 (80%), 45 (57%)            | 0,10      | 0,50      | 0,0091                    | 0,045                     |
| 7  | 2-trans-pentè                 | 6,54     | 55                | 70 (50%), 42 (27%), 39 (27%)  | 0,25      | 0,50      | 0,020                     | 0,039                     |
| 8  | Isoprè                        | 6,58     | 67                | 68 (69%), 53 (59%), 40 (25%)  | 0,025     | 0,050     | 0,010                     | 0,026                     |
| 9  | 2-cis-pentè                   | 6,75     | 55                | 70 (53%), 42 (29%), 39 (26%)  | 0,25      | 0,50      | 0,019                     | 0,037                     |
| 10 | Acrilonitril                  | 7,04     | 53                | 52 (84%), 51 (37%)            | 0,01      | 0,05      | 0,00089                   | 0,0044                    |
| 11 | Diclorometà                   | 7,28     | 84                | 86 (66%), 49 (95%)            | 0,25      | 0,50      | 0,023                     | 0,047                     |
| 12 | Acetat de metil               | 7,20     | 43                | 74 (25%), 59 (9%), 42 (11%)   | 1,00      | 2,50      | 0,070                     | 0,20                      |
| 13 | Disulfur de carboni           | 7,49     | 76                | 78 (10%), 44 (11%)            | 0,10      | 0,25      | 0,008                     | 0,020                     |
| 14 | 1-propanol                    | 7,90     | 59                | 60 (52%), 42 (69%)            | 0,10      | 0,25      | 0,010                     | 0,025                     |
| 15 | Metil <i>tert</i> -butil èter | 8,38     | 73                | 57 (18%), 43 (27%), 41 (16%)  | 0,10      | 0,25      | 0,010                     | 0,025                     |
| 16 | Acetat de vinil               | 8,74     | 43                | 86 (10%), 44 (5%), 42 (9%)    | 2,50      | 5,00      | 0,20                      | 0,40                      |
| 17 | 2,3-dimetilbutà               | 8,98     | 43                | 71 (28%), 42 (85%), 41 (42%)  | 0,10      | 0,25      | 0,009                     | 0,02                      |
| 18 | 1-hexè                        | 9,00     | 56                | 55 (68%), 41 (83%), 40 (72%)  | 0,10      | 0,25      | 0,0084                    | 0,021                     |
| 19 | 2-metilpentà (isohexà)        | 9,07     | 43                | 71 (44%), 42 (52%), 41 (40%)  | 0,05      | 0,10      | 0,004                     | 0,007                     |
| 20 | 2-butanona                    | 9,21     | 43                | 72 (34%), 57 (10%)            | 0,10      | 0,25      | 0,0064                    | 0,016                     |
| 21 | n-Hexà                        | 9,29     | 57                | 86 (23%), 71 (7%), 41 (60%)   | 0,10      | 0,25      | 0,0083                    | 0,021                     |
| 22 | Acetat d'etil                 | 9,89     | 43                | 61 (17%), 45 (15%)            | 0,05      | 0,10      | 0,002                     | 0,005                     |
| 23 | Cloroform                     | 10,10    | 83                | 85 (65%), 49 (27%), 47 (20%)  | 0,025     | 0,05      | 0,003                     | 0,01                      |
| 24 | Tetrahidrofurà                | 10,51    | 42                | 72 (60%), 71 (60%), 41 (56%)  | 0,01      | 0,05      | 0,001                     | 0,005                     |
| 25 | <i>Tert</i> -butil etil èter  | 10,95    | 59                | 87 (44 %), 57 (29%), 41 (16%) | 0,05      | 0,25      | 0,004                     | 0,02                      |
| 26 | 1,1,1-tricloroetà             | 11,20    | 97                | 119 (17%), 99 (65%), 61 (31%) | 0,10      | 0,25      | 0,01                      | 0,02                      |
| 27 | 1-clorobutà                   | 11,28    | 56                | 43 (19%), 41 (47%), 39 (12%)  | 0,05      | 0,10      | 0,006                     | 0,01                      |
| 28 | 1,2-dicloroetà                | 11,28    | 62                | 64 (35%), 63 (18%), 49 (23%)  | 0,08      | 0,10      | 0,007                     | 0,01                      |
| 29 | Benzè                         | 11,83    | 78                | 77 (22%), 52 (12%), 51 (13%)  | 0,10      | 0,25      | 0,01                      | 0,02                      |
| 30 | Tetraclorur de carboni        | 11,87    | 117               | 121 (3%), 119 (95%), 82 (18%) | 0,10      | 0,25      | 0,01                      | 0,02                      |
| 31 | 3-metilhexà                   | 12,17    | 43                | 71 (69%), 70 (66%), 57 (55%)  | 0,25      | 0,50      | 0,02                      | 0,05                      |
| 32 | i-Octà                        | 12,73    | 57                | 99 (8%), 56 (32%), 41 (22%)   | 0,05      | 0,10      | 0,006                     | 0,01                      |

Taula 4 (continuació)

|    |                       |       |     |                                 |       |      |        |       |
|----|-----------------------|-------|-----|---------------------------------|-------|------|--------|-------|
| 33 | n-Heptà               | 13,13 | 43  | 71 (86%), 57 (62%), 41 (56%)    | 0,01  | 0,05 | 0,001  | 0,004 |
| 34 | 1,4-dioxà             | 13,54 | 88  | 58 (55%), 57 (17%), 43 (18%)    | 0,05  | 0,10 | 0,005  | 0,01  |
| 35 | Metacrilat de metil   | 13,65 | 69  | 100 (52%), 41 (88%), 39 (49%)   | 0,10  | 0,25 | 0,008  | 0,02  |
| 36 | Toluè                 | 15,96 | 91  | 92 (60%), 65 (9%), 63 (6%)      | 0,25  | 0,50 | 0,02   | 0,04  |
| 37 | n-Octà                | 16,94 | 43  | 71 (45%), 85 (75%), 57 (50)     | 0,01  | 0,05 | 0,001  | 0,006 |
| 38 | Tetracloroetè         | 17,62 | 166 | 164 (77%), 131 (55%), 129 (54%) | 0,10  | 0,25 | 0,01   | 0,02  |
| 39 | Clorobenzè            | 18,98 | 112 | 114 (33%), 77 (42%)             | 0,025 | 0,05 | 0,002  | 0,005 |
| 40 | Etilbenzè             | 19,44 | 91  | 106 (35%), 77 (86%), 65 (88%)   | 0,10  | 0,25 | 0,01   | 0,02  |
| 41 | m,p-xilè              | 19,72 | 91  | 106 (56%), 105 (24%), 77 (11)   | 0,05  | 0,10 | 0,006  | 0,01  |
| 42 | Estirè                | 20,48 | 104 | 103 (46%), 78 (35%)             | 0,075 | 0,10 | 0,008  | 0,01  |
| 43 | o-xilè                | 20,58 | 91  | 106 (53%), 105 (20%), 77 (11%)  | 0,05  | 0,10 | 0,006  | 0,01  |
| 44 | Isopropilbenzè (cumè) | 21,59 | 105 | 120 (29%), 79 (10%), 77 (12%)   | 0,01  | 0,05 | 0,001  | 0,01  |
| 45 | n-propilbenzè         | 22,51 | 91  | 120 (28%), 92 (11%), 65 (10%)   | 0,025 | 0,05 | 0,003  | 0,01  |
| 46 | 3-etiltolue           | 22,70 | 105 | 120 (36%), 91 (10%), 77 (8%)    | 0,05  | 0,10 | 0,005  | 0,01  |
| 47 | 4-etiltolue           | 22,76 | 105 | 120 (35%), 91 (10%), 77 (10%)   | 0,05  | 0,10 | 0,006  | 0,01  |
| 48 | 1,3,5-trimetilbenzè   | 22,89 | 105 | 120 (55%), 119 (14%), 77 (10%)  | 0,05  | 0,10 | 0,006  | 0,01  |
| 49 | 2-etiltolue           | 23,27 | 105 | 120 (38%), 91 (11%), 77 (8%)    | 0,01  | 0,05 | 0,001  | 0,01  |
| 50 | tert -butil benzè     | 23,59 | 119 | 134 (25%), 91 (56%)             | 0,025 | 0,05 | 0,003  | 0,01  |
| 51 | 1,2,4-trimetilbenzè   | 23,61 | 105 | 120 (57%), 79 (13%), 77 (20%)   | 0,025 | 0,05 | 0,003  | 0,01  |
| 52 | p-isopropiltolue      | 24,31 | 119 | 134 (30%), 91 (20%)             | 0,025 | 0,05 | 0,003  | 0,01  |
| 53 | 1,2,3-trimetilbenzè   | 24,38 | 105 | 120 (50%), 91 (8%), 77 (10%)    | 0,05  | 0,10 | 0,005  | 0,01  |
| 54 | 1,3-dietilbenzè       | 24,85 | 119 | 134 (53%), 105 (95%), 91 (20%)  | 0,075 | 0,10 | 0,006  | 0,01  |
| 55 | 1,4-dietilbenzè       | 25,00 | 119 | 134 (55%), 105 (82%), 91 (25%)  | 0,075 | 0,10 | 0,007  | 0,01  |
| 56 | n-butilbenzè          | 25,02 | 92  | 134 (43%), 91 (167%), 65 (25%)  | 0,075 | 0,10 | 0,006  | 0,007 |
| 57 | 1,2-dietilbenzè       | 25,17 | 105 | 134 (62%), 119 (98%), 91 (25%)  | 0,075 | 0,10 | 0,006  | 0,008 |
| 58 | Naftalè               | 27,66 | 128 | 129 (11%), 127 (13%), 126 (7%)  | 0,10  | 0,25 | 0,0096 | 0,024 |
| 59 | 2-metinaftalè         | 29,46 | 142 | 141 (85%), 115 (25%), 63 (8%)   | 0,01  | 0,05 | 0,001  | 0,01  |
| 60 | 1-metinaftalè         | 29,80 | 142 | 141 (85%), 115 (30%), 63 (8%)   | 0,01  | 0,05 | 0,001  | 0,01  |

\* Els valors entre parèntesi corresponen a l'abundància relativa d'aquell ió respecte el quantificador, al que se li assigna una abundància relativa del 100%.

## 4.2. Determinació dels COVs

Per a la determinació dels COVs que s'estudien, es transformen les dades resultants de la integració dels cromatogrames (les obtenim en ng) en dades de concentració (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) emprant les equacions 1 i 2 presentades a la secció 2.3 de la introducció. Pel que fa al càlcul de les taxes d'adsorció específica, les dades meteorològiques que s'empren són les de l'estació automàtica de Constantí per als punts del polígon Nord i de l'estació automàtica del Complex Educatiu per als punts del polígon Sud.<sup>18,19</sup> Cal esmentar també que hi ha dos compostos d'estudi que no els podem separar a la columna cromatogràfica i, consegüentment, es quantifiquen ambdós junts. Aquests compostos són el m-xilè i el p-xilè. Per tant, el que s'obté és un resultat conjunt d'aquests dos isòmers.

A continuació es poden observar les concentracions obtingudes dels mostrejos d'abril i maig. A la taula 5 es veu la nomenclatura utilitzada i, a la taula 6, els resultats de les concentracions (els colors emprats simplement s'utilitzen per a identificar visualment les puntes més importants i facilitar-ne la discussió):

Taula 5. Codis i dates dels mostrejos.

|                   | Codi | Període de mostreig   |
|-------------------|------|-----------------------|
| <b>Constantí</b>  | M1   | 28/03/2025-11/04/2025 |
|                   | M2   | 11/04/2025-25/04/2025 |
|                   | M3   | 25/04/2025-09/05/2025 |
|                   | M4   | 09/05/2025-23/05/2025 |
| <b>El Morell</b>  | M1   | 28/03/2025-11/04/2025 |
|                   | M2   | 11/04/2025-25/04/2025 |
|                   | M3   | 25/04/2025-09/05/2025 |
|                   | M4   | 09/05/2025-23/05/2025 |
| <b>Campclar</b>   | M1   | 27/03/2025-10/04/2025 |
|                   | M2   | 10/04/2025-24/04/2025 |
|                   | M3   | 24/04/2025-08/05/2025 |
|                   | M4   | 08/05/2025-22/05/2025 |
| <b>U. Laboral</b> | M1   | 27/03/2025-10/04/2025 |
|                   | M2   | 10/04/2025-24/04/2025 |
|                   | M3   | 24/04/2025-08/05/2025 |
|                   | M4   | 08/05/2025-22/05/2025 |

CONCENTRACIONES ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

25

Taula 6 (continuació)

|                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Tetraclorur de carboni | 0,20 | 0,87 | 0,07 | 0,46 | 0,73 | 0,75 | 0,16 | 1,28 | 0,38 | 0,89 | 0,85 | 1,52 | 1,11 | 1,08 | 0,37 | 1,52 |
| 3-Metilhexà            | 0,34 | 0,34 | 0,26 | 0,98 | 0,20 | 0,48 | 0,29 | 0,39 | 0,36 | 0,53 | 0,81 | 0,61 | 0,81 | 0,72 | 0,75 | 1,66 |
| i-Octà                 | <LOQ | 0,02 | <LOQ | 0,18 | <LOQ | 0,14 | <LOQ | 0,20 | <LOQ | 0,02 | 0,07 | 0,14 | 0,04 | 0,03 | 0,06 | 0,22 |
| n-Heptà                | 0,20 | 0,24 | 0,17 | 0,50 | 0,14 | 0,40 | 0,21 | 0,31 | 0,38 | 0,33 | 0,48 | 0,41 | 0,54 | 0,47 | 0,48 | 0,92 |
| 1,4-dioxane            | <LOQ | n.d. | 0,08 | 0,19 | 0,04 | 0,06 | 0,01 | <LOQ | 0,17 | 0,02 | <LOQ | 0,03 | 0,10 | 0,02 | 0,02 | 0,08 |
| Metacrilat de metil    | 0,17 | 0,05 | 0,05 | 0,17 | 0,22 | 0,07 | 0,08 | <LOQ | 0,10 | 0,30 | 0,59 | 0,19 | 0,14 | 0,20 | 0,18 | 0,15 |
| Toluen                 | 1,43 | 0,66 | 0,16 | 1,78 | 1,19 | 1,07 | 0,49 | 1,69 | 0,35 | 1,28 | 1,20 | 1,89 | 1,32 | 1,56 | 1,04 | 3,11 |
| n-Octà                 | 0,32 | 0,21 | 0,39 | 0,78 | 0,29 | 0,46 | 0,21 | 0,40 | 0,32 | 0,24 | 0,25 | 0,35 | 0,47 | 0,26 | 0,32 | 0,55 |
| Tetracloreè            | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | 0,01 | <LOQ | 0,01 | 0,03 | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ |
| Clorbenzè              | <LOQ | 0,03 | <LOQ | 0,78 | 0,04 | 0,21 | 0,10 | 0,07 | <LOQ | 0,10 | 0,02 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,11 |
| Etilbenzè              | 0,43 | 0,21 | 0,18 | 1,28 | 0,73 | 1,10 | 1,11 | 0,81 | 0,10 | 0,33 | 0,83 | 1,05 | 0,35 | 0,29 | 0,55 | 0,96 |
| mp-Xilè                | 0,71 | 0,31 | 0,22 | 1,04 | 0,61 | 0,94 | 0,30 | 0,60 | 0,24 | 0,57 | 0,49 | 0,69 | 0,72 | 0,36 | 0,34 | 0,67 |
| Estirè                 | 0,43 | 0,26 | 0,25 | 2,80 | 0,75 | 0,65 | 0,60 | 1,12 | 0,08 | 0,47 | 0,55 | 0,59 | 0,30 | 0,32 | 0,42 | 0,65 |
| o-Xilè                 | 0,53 | 0,23 | 0,16 | 0,74 | 0,42 | 0,56 | 0,17 | 0,34 | 0,12 | 0,38 | 0,34 | 0,44 | 0,49 | 0,27 | 0,22 | 0,43 |
| Isopropilbenzè         | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,04 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 |
| n-Propilbenzè          | 0,30 | 0,08 | 0,13 | 0,80 | 0,16 | 0,18 | 0,06 | 0,23 | 0,02 | 0,12 | 0,09 | 0,14 | 0,15 | 0,08 | 0,07 | 0,17 |
| 3-Etiltoluè            | 0,44 | 0,19 | 0,48 | 0,73 | 0,26 | 0,41 | 0,13 | 0,24 | 0,20 | 0,26 | 0,18 | 0,25 | 0,31 | 0,13 | 0,12 | 0,29 |
| 4-Etiltoluè            | 0,27 | 0,08 | 0,08 | 0,13 | 0,11 | 0,14 | 0,04 | 0,09 | 0,04 | 0,13 | 0,08 | 0,12 | 0,15 | 0,06 | 0,04 | 0,13 |
| 1,3,5-Trimetilbenzè    | 0,17 | 0,06 | 0,07 | 0,19 | 0,15 | 0,16 | 0,05 | 0,41 | 0,04 | 0,14 | 0,07 | 0,09 | 0,16 | 0,06 | 0,04 | 0,11 |
| 2-Etiltoluè            | 0,15 | 0,05 | 0,05 | 0,20 | 0,09 | 0,11 | 0,02 | 0,08 | <LOQ | 0,09 | 0,06 | 0,08 | <LOQ | 0,05 | 0,04 | 0,10 |
| tert-Butilbenzè        | 0,12 | 0,05 | 0,03 | 0,16 | 0,07 | 0,13 | 0,01 | 0,14 | 0,01 | 0,08 | 0,07 | 0,08 | 0,11 | 0,03 | 0,03 | 0,07 |
| 1,2,4-Trimetilbenzè    | 1,00 | 0,34 | 0,35 | 0,74 | 0,60 | 0,54 | 0,18 | 0,51 | 0,24 | 0,54 | 0,31 | 0,43 | 0,67 | 0,25 | 0,20 | 0,54 |
| p-Isopropiltoluè       | 0,26 | 0,09 | 0,13 | 0,48 | 0,12 | 0,15 | 0,05 | 0,44 | 0,14 | 0,13 | 0,04 | 0,12 | 0,20 | 0,09 | 0,05 | 0,28 |
| 1,2,3-Trimetilbenzè    | 0,36 | 0,11 | 0,16 | 0,42 | 0,20 | 0,27 | 0,07 | 0,20 | 0,30 | 0,20 | 0,10 | 0,17 | 0,62 | 0,08 | 0,08 | 0,22 |
| 1,3-Dietilbenzè        | <LOQ | 0,01 | 0,02 | 0,05 | <LOQ | 0,01 | 0,02 | 0,04 | <LOQ | 0,01 | <LOQ | 0,02 | n.d. | <LOQ | <LOQ | 0,02 |
| 1,4-Dietilbenzè        | 0,14 | 0,08 | 0,06 | 0,23 | 0,09 | 0,12 | 0,04 | 0,19 | 0,02 | <LOQ | 0,06 | <LOQ | 0,07 | 0,04 | 0,05 | <LOQ |
| n-Butilbenzè           | 0,41 | 0,05 | 0,28 | 1,01 | 0,27 | 0,08 | 0,07 | 0,29 | 0,04 | 0,17 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,04 | 0,05 | 0,11 |
| 1,2-Dietilbenzè        | 0,19 | n.d. | <LOQ | <LOQ | 0,24 | n.d. | <LOQ | <LOQ | 0,97 | n.d. | <LOQ | <LOQ | 0,10 | <LOQ | <LOQ | <LOQ |
| Naftalè                | 0,32 | 0,05 | 0,17 | 0,93 | 0,07 | <LOQ | 0,05 | 0,15 | 0,06 | 0,11 | 0,14 | 0,08 | 0,12 | 0,02 | 0,06 | 0,05 |
| 2-Metinaftalè          | <LOQ | <LOQ | <LOQ | 0,13 | <LOQ | 0,01 | <LOQ | <LOQ | 0,01 | 0,01 | <LOQ | <LOQ | 0,03 | <LOQ | <LOQ | <LOQ |
| 1-Metinaftalè          | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,09 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | <LOQ | <LOQ | 0,04 | <LOQ | <LOQ | 0,01 |
| ΣCOVs                  | 14,7 | 18,9 | 14,0 | 46,8 | 21,1 | 21,1 | 16,6 | 25,6 | 14,6 | 27,7 | 53,9 | 37,0 | 44,3 | 42,0 | 55,0 | 48,3 |

< LOQ = Inferior als límits de quantificació  
n.d. = Inferior als límits de detecció

Si es para atenció, es pot veure una tendència clara en quant als compostos: en general, les majors concentracions es registren per al darrer mostreig de maig. Una explicació plausible podria ser l'apagada elèctrica que va patir el país el passat 28 d'abril, ja que hi ha empreses que van tardar en recuperar la seva activitat amb normalitat. Sigui com sigui, els COVs més representatius són l'1,3-butadiè, els pentans (el pentà lineal i el seu isòmer *iso* ramificat), l'hexà, el benzè i el toluè. A més a més, hi ha COVs que gairebé en cap cas es detecten o bé no són quantificables, com ara el dietilèter, l'acetat de vinil o l'1,1,1,-tricloroetà, entre d'altres. Malgrat aquesta generalització, de les dades obtingudes es desprèn una diferenciació entre les poblacions del polígon Nord i les del polígon Sud.

Pel que fa al primer cas, les poblacions de Constantí i El Morell, mostren una quantitat total de COVs menor que les poblacions del polígon Sud. Ara bé, cal fixar-s'hi que El Morell presenta les majors concentracions d'1,3-butadiè en tots els mostrejos, arribant fins als  $4,58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Aquest compost és conegut per ser molt volàtil i cancerigen, pel que ja es pot intuir que el risc carcinogen en aquesta població serà el més important. Això concorda amb el fet que El Morell està a menys d'1 km a l'oest de les plantes de producció d'aquest compost, que afavoreixen la seva emissió a l'aire. Així doncs, no és d'estranyar que aquesta població presenti les concentracions d'1,3-butadiè més elevades de totes les poblacions que s'estudien en aquest treball i per tant sigui un focus d'especial atenció.

A més a més, cal destacar que Constantí ha patit un increment dràstic en la quantitat total de COVs en aquest darrer mostreig, que ha passat d'una concentració total de COVs que no arribava als  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a una concentració total mitjana de  $46,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , essent els pentans els contribuents més destacats i registrant els valors màxims de benzè i estirè d'aquest estudi, que són de  $1,79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  i  $2,80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivament, fet que concorda amb què es localitza a menys de 3 km al sud de les plantes de producció d'aquests compostos. En ambdós casos, i especialment a la població de Constantí, també podem observar els màxims d'etilbenzè i d'o,m,p-xilè que, juntament amb el benzè i el toluè, es coneixen com a BTEX. Tot i no tenir un origen d'emissió específic, es generen per exemple per combustió de matèria orgànica i emissions del trànsit en àrees urbanes.

D'altra banda, pel que fa al polígon Sud, Campclar i el Complex Educatiu són els punts amb una major concentració de COVs. Les dades d'aquests punts també fan palesa la contribució dels alcans, doncs els pentans són els responsables dels valors més elevats. És important, però, fer esment de diferents compostos que també destaquen en els resultats del polígon Sud. Un d'ells és l'1,2-dicloroetà, que mostra els seus valors més

alts en aquests punts (amb el màxim de  $0,49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a la laboral). Aquest fet és lògic, atès que és on té lloc la seva producció. També es veuen puntes remarcables per a l'acetat de metil, que arriba fins als  $13,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; l'hexà, que arriba als  $6,81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  i el toluè, amb un màxim de  $3,11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Com a menció especial, cal destacar la presència d'un altre compost: el tetraclorur de carboni, un compost organoclorat que va ser totalment prohibit, tant el seu ús com la seva producció, pel protocol de Montreal relatiu a les substàncies que destrueixen la capa d'ozó. Malgrat això, sí que es detecta a les anàlisis efectuades. La veritat és que no es sap ben bé d'on surt, però les hipòtesis apunten a romanents en matèries primeres o a una acumulació històrica no datada.

### 4.3. Càlcul de risc

A partir de les dades de concentració obtingudes dels compostos orgànics volàtils estudiats, es pot dur a terme l'estudi d'avaluació de risc per als dos escenaris d'exposició i per als diferents grups d'edat poblacionals. Com es veurà a continuació, no tots els COVs participen en l'estudi de risc i, per tant, només es consideren un grup reduït d'ells segons el seu potencial carcinogen o no.

#### 4.3.1. Risc no cancerigen

En primer lloc, es realitza el càlcul de risc no cancerigen. Per a fer-ho, es calcula el HQ segons l'equació 4 (veure secció 3.6 de la introducció) a partir de les dades de la taula 6 de concentracions, les dades de la taula 7 corresponents a les RfC dels compostos que participen en l'avaluació de risc no cancerigen i de les dades de la taula 8 corresponents als paràmetres definits a la introducció segons el grup d'edat que pertorqui.

Pel que fa a la diferenciació dels dos escenaris, per a calcular el risc en zones baixes s'empra com a valor de C la mitjana geomètrica de les concentracions dels quatre mostres per a cada compost mentre que, per a fer el càlcul de risc en zones altes, s'empra el percentil 95 com a valor de C. D'acord a la US EPA<sup>20</sup>, els valors de concentracions que es troben per sota dels LODs o LOQs es substitueixen per la meitat d'aquest LOD o LOQ respectivament.

Taula 7. RfC dels compostos inclosos al càlcul de HQ.

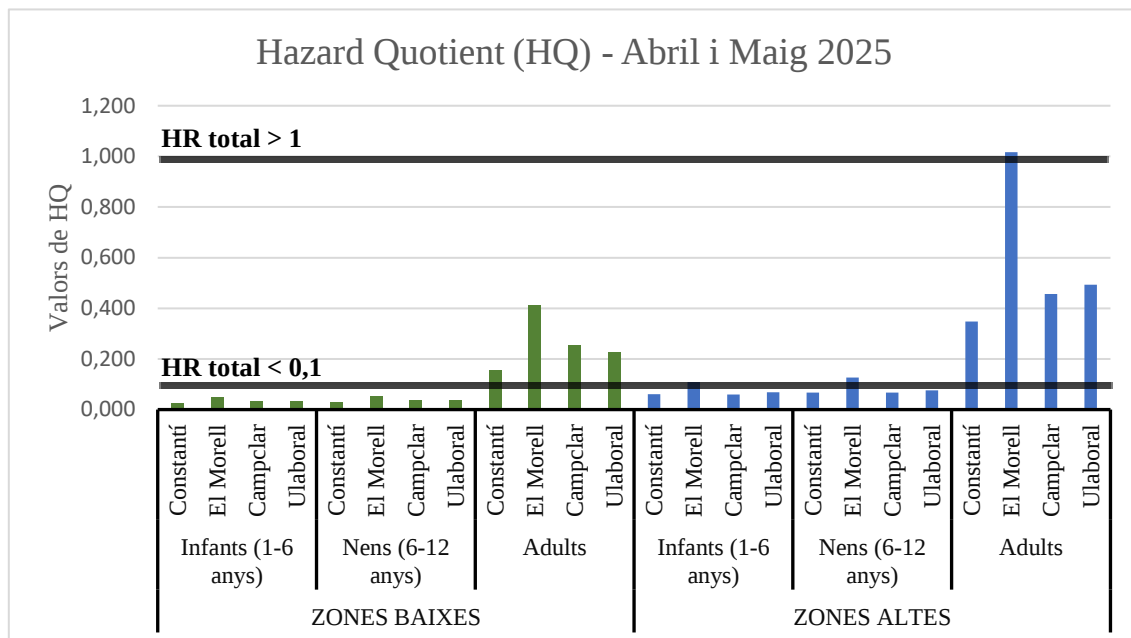
| Compost                | RfC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) |
|------------------------|------------------------------|
| 1,3-Butadiè            | 2                            |
| n-Pentà                | 1000                         |
| Acrilonitril           | 2000                         |
| Diclorometà            | 600                          |
| Metil-terbutilèter     | 2520                         |
| n-Hexà                 | 700                          |
| Cloroform              | 98                           |
| 1,1,1,-Tricloroetà     | 5000                         |
| 1,2-Dicloroetà         | 2430                         |
| Benzè                  | 9,6                          |
| Tetraclorur de carboni | 100                          |
| n-Heptà                | 400                          |
| Toluè                  | 5000                         |
| Tetracloroetà          | 40                           |
| Clorbenzè              | 50                           |
| Etilbenzè              | 1300                         |
| m,p-Xilè               | 100                          |
| Estirè                 | 852                          |
| o-Xilè                 | 100                          |
| Isopropilbenzè         | 400                          |
| n-Propilbenzè          | 1000                         |
| 1,3,5-Trimetilbenzè    | 60                           |
| 1,2,4-Trimetilbenzè    | 60                           |
| 1,2,3-Trimetilbenzè    | 60                           |
| Naftalè                | 3,7                          |

Taula 8. Paràmetres per a aplicar l'equació de càlcul de risc per inhalació.

|                             | Infants (1-6 anys) | Nens (6-12 anys) | Adults |
|-----------------------------|--------------------|------------------|--------|
| <i>ET (h/dia)</i>           | 12                 | 12               | 12     |
| <i>EF (dies/anys)</i>       | 365                | 365              | 365    |
| <i>ED (anys)</i>            | 5                  | 6                | 58     |
| <i>AT no cancerigen (h)</i> | 1825               | 2190             | 21170  |
| <i>AT cancerigen (h)</i>    | 25550              | 25550            | 25550  |

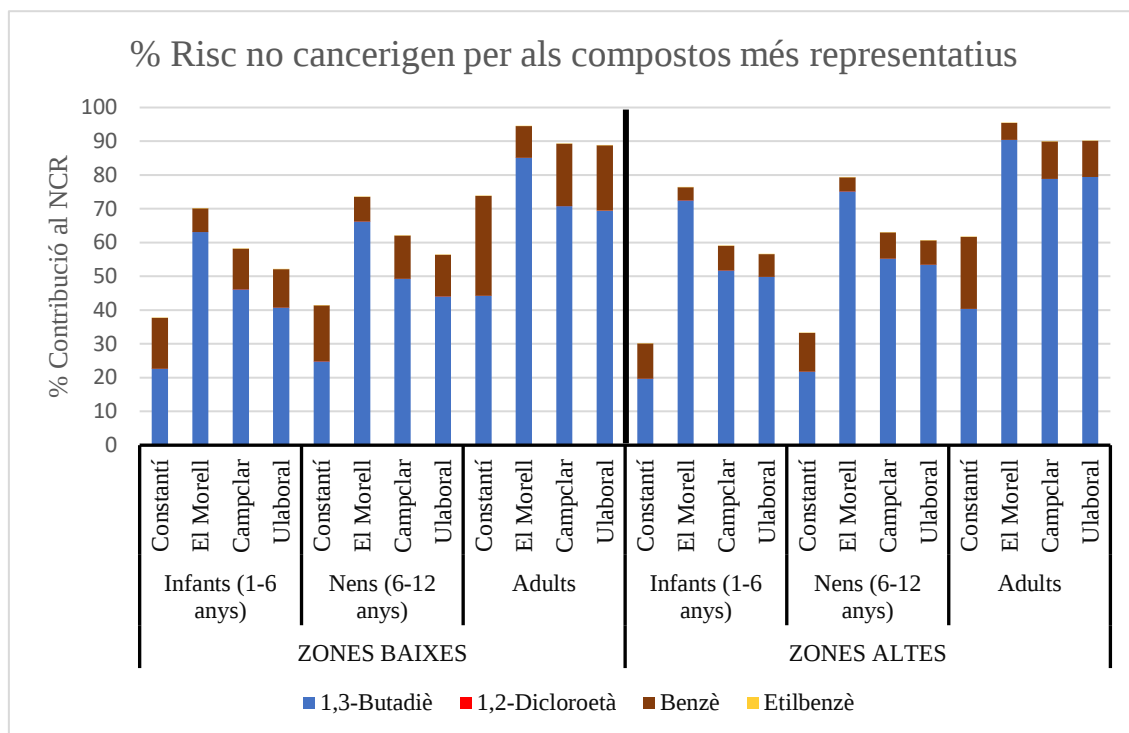
Així doncs, aplicant l'equació mencionada amb les dades de les taules, s'obtenen els valors de HQ corresponents als grups poblacionals en funció de l'escenari considerat (veure Annex I). Amb aquestes dades, es pot representar el gràfic 1 i fixar els límits de

risc entre 0,1 i 1 com a risc probable (NATA, 2014<sup>13</sup>), considerant-se que si  $HQ < 0,1$  no hi ha risc aparent mentre que si  $HQ > 1$  es considera que sí hi ha risc important. En cas que HQ es trobi en la franja intermitja entre 0,1 i 1, es considera que existeix una certa probabilitat de risc no carcinogen.



Gràfic 1. Representació de la suma total dels HQ per als diferents escenaris.

Com es pot apreciar, els infants i els nens gairebé no presenten risc aparent, atès que els seus valors de HQ són inferiors a 0,1. No obstant això, sí que s'observa una petita punta en aquests grups d'edat per a la població d'El Morell en situació d'alta exposició; però no és significativa. El que crida l'atenció d'aquest gràfic són els adults, donat que els seus valors d'aquesta ràtio de risc es situen en la franja intermitja, el que indica que hi ha una certa probabilitat de risc. Només hi ha un cas, El Morell en situació d'alta exposició, en què el valor de HQ d'aquest grup poblacional es situa per sobre de 1, la qual cosa indica un risc important per aquest cas. Per tant, d'aquests valors es pot concloure que la població d'estudi més afectada és El Morell i el risc més important és per als adults en una situació d'alta exposició. Per a la resta de poblacions, en els adults hi ha una certa probabilitat de risc no carcinogen mentre que, per als infants i als nens, aquest risc és negligible. Cal destacar que, a partir d'aquest gràfic, no es pot saber quin o quins compostos contribueixen més al risc. A fi de fer-ne una diferenciació visual, el que es fa és calcular el % de risc de cada compost dividint el seu valor de HQ entre la suma total per aquell grup i població. D'aquesta manera, s'obtenen els valors corresponents al seu tant per cent de contribució (veure Annex III) que podem representar en el gràfic 2:



Gràfic 2. Percentatge de contribució dels compostos de producció al càlcul de risc no cancerigen.

En aquest gràfic s'han representat els tants per cent de contribució al càlcul de NCR dels compostos de producció, que són l'1,3-butadiè, el benzè, l'etilbenzè i l'1,2-dicloroetà. Com s'observa, l'1,3-butadiè i el benzè són molt significatius, representant entre el 30 % i el 95 % del risc no carcinogen total. D'aquests compostos, el més important és clarament l'1,3-butadiè, que per si sol representa la major part d'aquest risc, doncs com hem vist la població d'El Morell és molt propera a la planta de producció d'aquest compost. Pel que fa als altres compostos de producció, l'1,2-dicloroetà i l'etilbenzè, es pot veure que el seu percentatge de contribució al càlcul de NCR és nul.

Això és indicatiu de la magnitud de risc que representa l'1,3-butadiè respecte la resta de COVs, ja que presenta els majors valors de HQ, i per tant de contribució al risc, que la resta de COVs d'aquest estudi. És per això que aquest estudi caldria estendre'l en el temps per tal de veure com varia aquest risc al llarg dels anys, doncs en aquest treball només s'han estudiat dos mesos concretament i no es poden estudiar les puntes d'aquests compostos, especialment d'1,3-butadiè, en un període més ampli de temps. En qualsevol cas, és clar que es pot concloure que l'1,3-butadiè representa la major part del risc no cancerigen, arribant ell sol a percentatges de fins al 90 % d'aquest risc com és el cas dels adults d'El Morell en situació d'alta exposició.

### 4.3.2. Risc cancerigen

A continuació es realitzarà el càlcul de risc cancerigen. A fi de dur-lo a terme, s'aplica l'equació 6 per al càlcul de CR (veure secció 3.6 de la introducció) en base a les dades de la taula 6 de concentracions, les dades de la taula 8 corresponents als diferents paràmetres i utilitzant també les dades de la taula 10 corresponents a les unitats de risc dels compostos que s'inclouen en aquest càlcul. De nou, per a la diferenciació dels escenaris de baixa i alta exposició es tenen en compte la mitjana geomètrica i el percentil 95 de les concentracions, respectivament. Per als valors que es troben per sota dels LODs o dels LOQs, també es substitueixen per la meitat del LOD o LOQ corresponent.

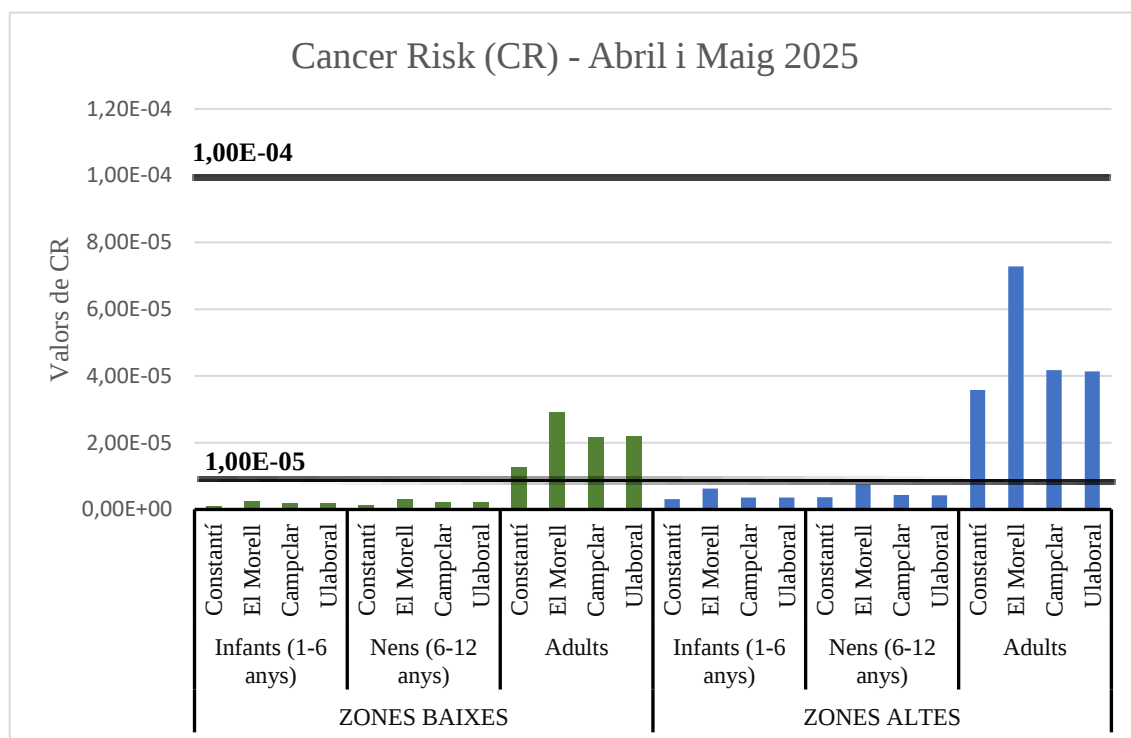
Taula 10. IUR per als compostos inclosos al càlcul cancerigen.

| Compost                | IUR ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) <sup>-1</sup> |
|------------------------|--------------------------------------------|
| 1,3-Butadiè            | 3,0E-05                                    |
| Acrilonitril           | 6,8E-05                                    |
| Diclorometà            | 1,0E-08                                    |
| Metil-terbutilèter     | 2,6E-07                                    |
| Cloroform              | 2,3E-05                                    |
| 1,2-Dicloroetà         | 2,6E-05                                    |
| Benzè                  | 6,0E-06                                    |
| Tetraclorur de carboni | 6,0E-06                                    |
| Tetracloroetà          | 2,6E-07                                    |
| Etilbenzè              | 2,5E-06                                    |
| Naftalè                | 3,4E-05                                    |

Amb els valors de CR obtinguts (veure Annex II) es pot representar el gràfic 3 per al cas de l'estudi carcinogen, també en funció del grup poblacional i l'escenari d'exposició. En aquesta situació, els límits de risc (Mitra *et al.*, 2019 <sup>21</sup>) exposen el següent criteri:

- Si CR es troba per sota de  $10^{-6}$ , el risc és nul.
- Si CR es troba entre  $10^{-6}$  i  $10^{-4}$ , el risc és baix.
- Si CR es troba entre  $10^{-4}$  i  $10^{-3}$ , el risc és moderat.
- Si CR es troba entre  $10^{-3}$  i  $10^{-1}$ , el risc és alt.
- Si CR es troba per sobre de  $10^{-1}$ , el risc és molt alt.

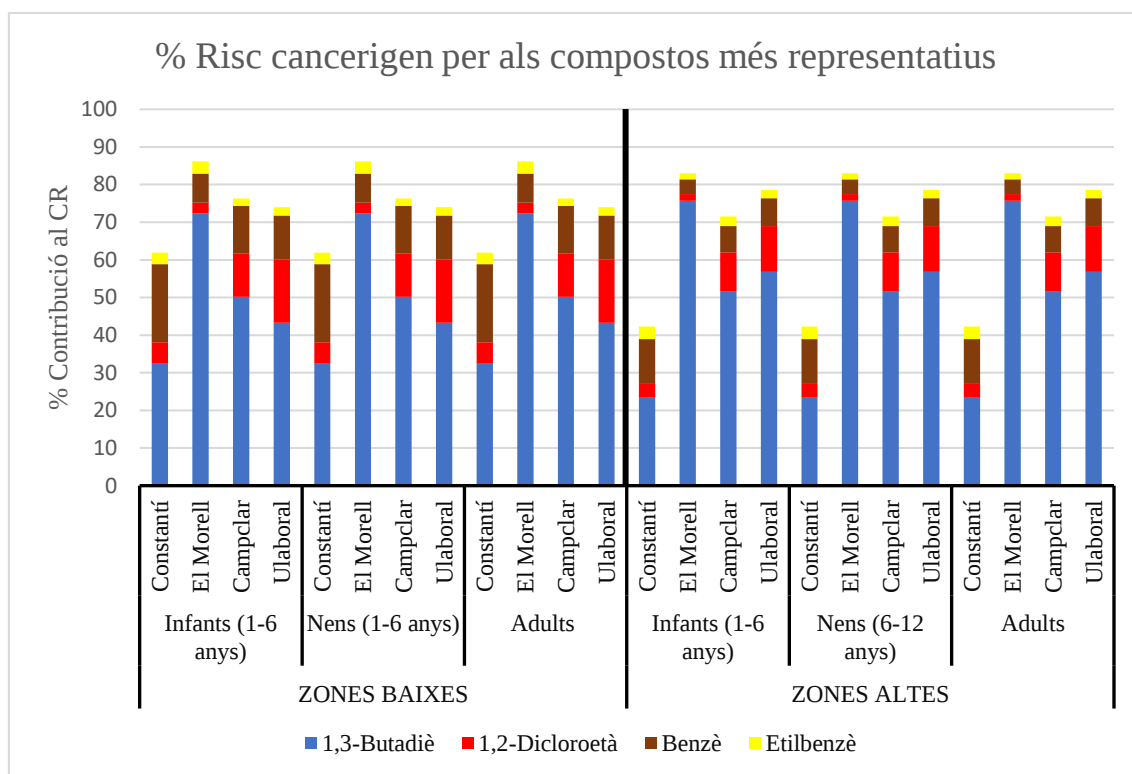
A resumides comptes, es pot dir que si CR supera el llindar de  $10^{-4}$  sí que hi ha risc de patir càncer a llarg termini. En cas contrari, aquest risc es considera negligible.



**Gràfic 3. Representació de la suma total dels CR per als diferents escenaris.**

De nou, els resultats de la suma total de CR per a les diferents zones i grups poblacionals desprenen una tendència clara: independentment de si estem en una situació de baixa o alta exposició, els infants i els nens presenten valors de CR per sota de  $10^{-6}$ , el que és indicatiu d'un risc cancerigen menyspreable. Pel que fa als adults, sí que s'observa una certa probabilitat de risc carcinogen en ambdós escenaris; especialment per a la població d'El Morell, en què s'obtenen els valors més alts. Aquest fet és lògic i concorda amb la predicció que es va fer a la discussió de les concentracions obtingudes, atès que aquesta localitat es troba molt a prop de la planta de producció d'1,3-butadiè, conegut pel seu potencial carcinogen, i s'hi van registrar les concentracions més elevades d'aquest compost. Cal destacar, però, que en cap cas es mostra un valor de CR indicatiu d'un risc carcinogen moderat o elevat, i per tant es pot concloure que el risc carcinogen és baix per a totes les casuístiques estudiades.

Malgrat això, no veiem directament el percentatge de la contribució dels compostos en aquest tipus de risc, i és per això que es divideix cada CR entre la suma total del CR per a cada escenari i població, de tal manera que obtenim un percentatge indicatiu de la contribució de cada compost (veure Annex IV). Així, podem representar el gràfic 4 que ens mostra quins compostos intervenen més en el risc cancerigen:



**Gràfic 4. Percentatge de contribució dels compostos de producció al càlcul de risc cancerigen.**

En aquest gràfic s'ha representat també la contribució dels compostos de producció al risc cancerigen. En total, aquests compostos representen aproximadament entre el 40 % i el 85% del CR. Com s'observa, l'1,3-butadiè torna a ser el majoritari arribant a representar més del 70 % de CR en alguns escenaris, especialment a la localitat d'El Morell on, independent del grup poblacional o l'escenari, supera aquest valor. Per tant, es pot extraure com a conclusió que l'1,3-butadiè és el compost més rellevant pel que fa tant al càlcul de risc no carcinogen com al carcinogen.

En aquest cas, però, sí que es veuen contribucions de l'1,2-dicloroetà i l'etilbenzè que al càlcul de NCR no s'havien observat, i és que aquests dos compostos de producció el seu risc és principalment carcinogen. Pel que fa al benzè, veiem que les puntes més rellevants es donen a Constantí, on representa aproximadament un 30 % del risc carcinogen total.

Tanmateix, aquest estudi caldria estendre'l en el temps per tal d'avaluar les variacions d'aquest risc al llarg de l'any, doncs aquest estudi està acotat en un període de dos mesos i per tant només avaluem el risc de les poblacions als mesos d'abril i maig.

## 5. Conclusions

Les conclusions que es poden extraure del present treball de fi de grau es poden resumir en els següents punts:

1. S'ha evidenciat una relació directa entre la localització de les plantes de producció i els compostos d'afectació a les poblacions de l'entorn, com per exemple passa amb l'1,3-butadiè al Morell.
2. S'ha identificat que els compostos de producció com l'1,3-butadiè, el benzè, l'etilbenzè i l'1,2-dicloroetà representen entre el 30% i el 95% del risc no cancerigen i entre el 40 % i el 85 % del risc cancerigen.
3. Degut a la durada d'exposició, els adults són el grup poblacional amb més risc. Els infants i els nens gairebé no presenten risc en cap escenari d'aquest estudi.
4. Amb diferència, l'1,3-butadiè és el compost que té un percentatge de contribució més elevat en els dos tipus de risc. A fi de reduir el risc a les poblacions, s'hauria de regular la seva concentració en aire.
5. El Morell, degut a què registra les majors concentracions d'1,3-butadiè, presenta els majors riscos carcinògens i no carcinògens d'aquest estudi, especialment per als adults en un escenari d'alta exposició.

## Conclusions

The conclusions that can be extracted from this bachelor's thesis can be summarized in the following points:

1. A direct relationship has been proven between the location of the production plants and the compounds affecting the surrounding populations, such as 1,3-butadiene in El Morell.
2. It has been identified that production compounds such as 1,3-butadiene, benzene, ethylbenzene and 1,2-dichloroethane represent between 30% and 95% of the non-carcinogenic risk and between 40 % and 85 % of the carcinogenic risk.
3. Due to the exposure duration, adults are the most at-risk population group. Infants and children are hardly at risk in any scenario in this study.
4. By far, 1,3-butadiene is the compound that has the highest contribution percentage in both types of risk. In order to reduce the risk to populations, its concentration in air should be regulated.
5. El Morell, due to the fact that it records the highest concentrations of 1,3-butadiene, presents the highest carcinogenic and non-carcinogenic risks of this study, especially for adults in a high exposure scenario.

## 6. Bibliografia

- (1) *Contaminación atmosférica*. [https://www.who.int/es/health-topics/air-pollution#tab=tab\\_1](https://www.who.int/es/health-topics/air-pollution#tab=tab_1) (accessed 2025-03-18).
- (2) *Tarragona* — *Google Arts & Culture*. [https://artsandculture.google.com/entity/m0123y\\_?hl=es](https://artsandculture.google.com/entity/m0123y_?hl=es) (accessed 2025-03-18).
- (3) *Idescat. El municipio en cifras. Tarragona (Tarragonès)*. <https://www.idescat.cat/emex/?id=431482&lang=es> (accessed 2025-03-19).
- (4) Vallecillos, L.; Riu, J.; Marcé, R. M.; Borrull, F. Air Monitoring with Passive Samplers for Volatile Organic Compounds in Atmospheres Close to Petrochemical Industrial Areas. The Case Study of Tarragona (2019–2021). *Atmos Pollut Res* **2024**, 15 (2), 101986. <https://doi.org/10.1016/J.APR.2023.101986>.
- (5) *De compuestos orgánicos volátiles*. [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos\\_organicos\\_volatiles.html](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.html) (accessed 2025-03-19).
- (6) *Where Do Volatile Organic Compounds (VOC) Come From?* <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=22616> (accessed 2025-03-24).
- (7) *Ground-level Ozone Basics | US EPA*. <https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/ground-level-ozone-basics#wwh> (accessed 2025-03-24).
- (8) Remediation, L.; Control Division, P. *Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods*. <http://www.epa.gov/oswer/vaporintrusion/basic.html>.
- (9) Vallecillos, L.; Espallargas, E.; Allo, R.; Marcé, R. M.; Borrull, F. Passive Sampling of Volatile Organic Compounds in Industrial Atmospheres: Uptake Rate Determinations and Application. *Science of The Total Environment* **2019**, 666, 235–244. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.02.213>.
- (10) Maceira Torrents, A. *Caracterització Química de l'atmosfera Del Camp de Tarragona i Avaluació de l'exposició i El Risc per a La Població. TDX (Tesis Doctorals en Xarxa) 2020*.
- (11) Sparkman O.D.; Penton, Z. E.; Kitson, F. G. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, Second.; Elsevier, 2011. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17039-3>.
- (12) *Introduction to mass analyzers: SHIMADZU (Shimadzu Corporation)*. [https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/fundamental/mass\\_analyzers.html](https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/fundamental/mass_analyzers.html) (accessed 2025-05-05).

- (13) 2014 NATA: Technical Support Document | US EPA. <https://www.epa.gov/national-air-toxics-assessment/2014-nata-technical-support-document> (accessed 2025-05-12).
- (14) García-Garcinuño, R.; Solé-Domènech, L.; Marcé, R. M.; Vallecillos, L.; Borrull, F. Assessment of the Presence and Risk Associated with Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds in Urban Areas Close to Petrochemical Parks. *Chemosphere* **2025**, *379*, 144432. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2025.144432>.
- (15) Asante-Duah, K. *Public Health Risk Assessment for Human Exposure to Chemicals*, 2nd ed.; Environmental Pollution; Springer Netherlands: Dordrecht, 2017; Vol. 27. <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1039-6>.
- (16) Tubo TD de acero inoxidable desactivado FLM Carbopack<sup>TM</sup> X preconditioned, pkg of 10 tubes, O.D. × L 1/4 in. (6.35 mm) × 3 1/2 in. (89 mm) | Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/supelco/28686u> (accessed 2025-05-05).
- (17) Calibration solution loading rig (CSLR) | Markes International. <https://markes.com/shop/products/calibration-solution-loading-rig-cslr> (accessed 2025-05-13).
- (18) Dades de l'estació automàtica Constantí | Meteocat. <https://www.meteo.cat/observacions/xema/dades?codi=VQ&dia=2025-05-12T13:30Z> (accessed 2025-05-12).
- (19) Dades de l'estació automàtica Tarragona - Complex Educatiu | Meteocat. <https://www.meteo.cat/observacions/xema/dades?codi=XE&dia=2025-05-12T13:30Z> (accessed 2025-05-12).
- (20) Regulations.gov. <https://www.regulations.gov/document/EPA-HQ-OPP-2007-0783-0001> (accessed 2025-05-14).
- (21) Mitra, S.; Corsolini, S.; Pozo, K.; Audy, O.; Sarkar, S. K.; Biswas, J. K. Characterization, Source Identification and Risk Associated with Polycyclic Aromatic and Chlorinated Organic Contaminants (PAHs, PCBs, PCBzs and OCPs) in the Surface Sediments of Hooghly Estuary, India. *Chemosphere* **2019**, *221*, 154–165. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.12.173>.

Annex I: Taula de valors de HQ

Taula 11. HQ a les poblacions en estudi en zones baixes.

|                        | ZONES BAIXES       |           |           |           |                  |           |           |           |           |           |           |           |
|------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                        | Infants (1-6 anys) |           |           |           | Nens (6-12 anys) |           |           |           | Adults    |           |           |           |
|                        | Constantí          | El Morell | Campclar  | Ulaboral  | Constantí        | El Morell | Campclar  | Ulaboral  | Constantí | El Morell | Campclar  | Ulaboral  |
| 1,3-Butadiè            | 5,934E-03          | 3,034E-02 | 1,564E-02 | 1,362E-02 | 7,120E-03        | 3,641E-02 | 1,877E-02 | 1,634E-02 | 6,883E-02 | 3,520E-01 | 1,814E-01 | 1,580E-01 |
| n-Pentà                | 8,084E-04          | 4,548E-04 | 1,558E-03 | 2,347E-03 | 8,084E-04        | 4,548E-04 | 1,558E-03 | 2,347E-03 | 8,084E-04 | 4,548E-04 | 1,558E-03 | 2,347E-03 |
| Acrolonitril           | 4,424E-07          | 7,471E-07 | 5,696E-07 | 1,007E-06 | 5,309E-07        | 8,965E-07 | 6,835E-07 | 1,209E-06 | 5,132E-06 | 8,666E-06 | 6,607E-06 | 1,169E-05 |
| Diclorometà            | 9,182E-06          | 1,316E-05 | 1,364E-05 | 1,489E-05 | 1,102E-05        | 1,579E-05 | 1,637E-05 | 1,787E-05 | 1,065E-04 | 1,526E-04 | 1,583E-04 | 1,727E-04 |
| Metil-terbutilèter     | 1,717E-06          | 1,421E-06 | 2,849E-06 | 5,943E-06 | 2,061E-06        | 1,705E-06 | 3,419E-06 | 7,131E-06 | 1,992E-05 | 1,649E-05 | 3,305E-05 | 6,893E-05 |
| n-Hexà                 | 7,515E-04          | 6,996E-04 | 1,335E-03 | 1,703E-03 | 7,515E-04        | 6,996E-04 | 1,335E-03 | 1,703E-03 | 7,515E-04 | 6,996E-04 | 1,335E-03 | 1,703E-03 |
| Cloroform              | 1,147E-05          | 2,604E-05 | 3,492E-05 | 4,125E-05 | 1,376E-05        | 3,124E-05 | 4,190E-05 | 4,950E-05 | 1,331E-04 | 3,020E-04 | 4,051E-04 | 4,785E-04 |
| 1,1,1-Tricloroetà      | 1,000E-06          | 1,000E-06 | 1,387E-06 | 1,000E-06 | 1,000E-06        | 1,000E-06 | 1,387E-06 | 1,000E-06 | 1,000E-06 | 1,000E-06 | 1,387E-06 | 1,000E-06 |
| 1,2-Dicloroetà         | 9,926E-07          | 1,138E-06 | 3,426E-06 | 5,027E-06 | 1,191E-06        | 1,366E-06 | 4,111E-06 | 6,032E-06 | 1,151E-05 | 1,321E-05 | 3,974E-05 | 5,831E-05 |
| Benzè                  | 3,962E-03          | 3,378E-03 | 4,077E-03 | 3,796E-03 | 4,755E-03        | 4,053E-03 | 4,893E-03 | 4,555E-03 | 4,596E-02 | 3,918E-02 | 4,730E-02 | 4,403E-02 |
| Tetraclorur de carboni | 9,938E-05          | 2,081E-04 | 2,894E-04 | 3,232E-04 | 1,193E-04        | 2,497E-04 | 3,473E-04 | 3,878E-04 | 1,153E-03 | 2,414E-03 | 3,357E-03 | 3,749E-03 |
| n-Heptà                | 3,176E-04          | 3,062E-04 | 4,938E-04 | 7,234E-04 | 3,176E-04        | 3,062E-04 | 4,938E-04 | 7,234E-04 | 3,176E-04 | 3,062E-04 | 4,938E-04 | 7,234E-04 |
| Toluenè                | 7,186E-05          | 1,012E-04 | 1,000E-04 | 1,605E-04 | 7,186E-05        | 1,012E-04 | 1,000E-04 | 1,605E-04 | 7,186E-05 | 1,012E-04 | 1,000E-04 | 1,605E-04 |
| Tetracloroetà          | 8,929E-06          | 9,615E-06 | 1,255E-05 | 8,929E-06 | 1,071E-05        | 1,154E-05 | 1,506E-05 | 1,071E-05 | 1,036E-04 | 1,115E-04 | 1,456E-04 | 1,036E-04 |
| Clorbenzè              | 1,878E-04          | 8,664E-04 | 2,629E-04 | 5,829E-04 | 1,878E-04        | 8,664E-04 | 2,629E-04 | 5,829E-04 | 1,878E-04 | 8,664E-04 | 2,629E-04 | 5,829E-04 |
| Etilbenzè              | 1,036E-05          | 2,531E-05 | 1,131E-05 | 1,316E-05 | 1,244E-05        | 3,038E-05 | 1,358E-05 | 1,580E-05 | 1,202E-04 | 2,936E-04 | 1,312E-04 | 1,527E-04 |
| m,p-Xilè               | 2,377E-03          | 2,832E-03 | 2,317E-03 | 2,460E-03 | 2,377E-03        | 2,832E-03 | 2,317E-03 | 2,460E-03 | 2,377E-03 | 2,832E-03 | 2,317E-03 | 2,460E-03 |
| Estirè                 | 3,106E-04          | 4,431E-04 | 1,936E-04 | 2,375E-04 | 3,106E-04        | 4,431E-04 | 1,936E-04 | 2,375E-04 | 3,106E-04 | 4,431E-04 | 1,936E-04 | 2,375E-04 |
| o-Xilè                 | 1,741E-03          | 1,717E-03 | 1,452E-03 | 1,675E-03 | 1,741E-03        | 1,717E-03 | 1,452E-03 | 1,675E-03 | 1,741E-03 | 1,717E-03 | 1,452E-03 | 1,675E-03 |
| Isopropilbenzè         | 2,829E-05          | 2,685E-05 | 2,434E-05 | 2,769E-05 | 2,829E-05        | 2,685E-05 | 2,434E-05 | 2,769E-05 | 2,829E-05 | 2,685E-05 | 2,434E-05 | 2,769E-05 |
| n-Propilbenzè          | 1,110E-04          | 6,965E-05 | 3,503E-05 | 5,425E-05 | 1,110E-04        | 6,965E-05 | 3,503E-05 | 5,425E-05 | 1,110E-04 | 6,965E-05 | 3,503E-05 | 5,425E-05 |
| 1,3,5-Trimetilbenzè    | 8,926E-04          | 1,254E-03 | 6,432E-04 | 6,492E-04 | 8,926E-04        | 1,254E-03 | 6,432E-04 | 6,492E-04 | 8,926E-04 | 1,254E-03 | 6,432E-04 | 6,492E-04 |
| 1,2,4-Trimetilbenzè    | 4,515E-03          | 3,463E-03 | 3,018E-03 | 3,059E-03 | 4,515E-03        | 3,463E-03 | 3,018E-03 | 3,059E-03 | 4,515E-03 | 3,463E-03 | 3,018E-03 | 3,059E-03 |
| 1,2,3-Trimetilbenzè    | 1,893E-03          | 1,361E-03 | 1,503E-03 | 1,403E-03 | 1,893E-03        | 1,361E-03 | 1,503E-03 | 1,403E-03 | 1,893E-03 | 1,361E-03 | 1,503E-03 | 1,403E-03 |
| Naftalè                | 2,164E-03          | 4,890E-04 | 8,822E-04 | 4,903E-04 | 2,597E-03        | 5,867E-04 | 1,059E-03 | 5,884E-04 | 2,511E-02 | 5,672E-03 | 1,023E-02 | 5,688E-03 |
| SUMA                   | 0,026              | 0,048     | 0,034     | 0,033     | 0,029            | 0,055     | 0,038     | 0,037     | 0,156     | 0,414     | 0,256     | 0,228     |

Taula 12. HQ a les poblacions en estudi en zones altes.

|                        | ZONES ALTES        |           |           |           |           |           |                  |           |           |           |           |           |
|------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                        | Infants (1-6 anys) |           |           |           |           |           | Nens (6-12 anys) |           |           |           |           |           |
|                        | Constantí          | El Morell | Campclar  | Ulaboral  | Constantí | El Morell | Campclar         | Ulaboral  | Constantí | El Morell | Campclar  | Ulaboral  |
| 1,3-Buradiè            | 1,210E-02          | 7,925E-02 | 3,100E-02 | 3,378E-02 | 1,452E-02 | 9,510E-02 | 3,720E-02        | 4,054E-02 | 1,404E-01 | 9,193E-01 | 3,596E-01 | 3,919E-01 |
| n-Pentà                | 1,946E-03          | 8,390E-04 | 3,188E-03 | 3,174E-03 | 1,946E-03 | 8,390E-04 | 3,188E-03        | 3,174E-03 | 1,946E-03 | 8,390E-04 | 3,188E-03 | 3,174E-03 |
| Acnilonitril           | 3,648E-06          | 3,050E-06 | 2,250E-06 | 1,411E-06 | 4,378E-06 | 3,660E-06 | 2,700E-06        | 1,694E-06 | 4,232E-05 | 3,538E-05 | 2,610E-05 | 1,637E-05 |
| Diclorometà            | 3,254E-05          | 3,011E-05 | 4,379E-05 | 1,844E-05 | 3,905E-05 | 3,613E-05 | 5,255E-05        | 2,213E-05 | 3,775E-04 | 3,493E-04 | 5,080E-04 | 2,139E-04 |
| Metil-terbutilèter     | 3,860E-06          | 1,982E-06 | 1,360E-05 | 1,437E-05 | 4,632E-06 | 2,378E-06 | 1,632E-05        | 1,725E-05 | 4,477E-05 | 2,299E-05 | 1,578E-04 | 1,667E-04 |
| n-Hexà                 | 1,616E-03          | 2,251E-03 | 3,732E-03 | 4,416E-03 | 1,616E-03 | 2,251E-03 | 3,732E-03        | 4,416E-03 | 1,616E-03 | 2,251E-03 | 3,732E-03 | 4,416E-03 |
| Cloroform              | 4,066E-05          | 9,857E-05 | 1,083E-04 | 5,248E-05 | 4,879E-05 | 1,183E-04 | 1,300E-04        | 6,297E-05 | 4,717E-04 | 1,143E-03 | 1,257E-03 | 6,087E-04 |
| 1,1,1,-Tricloroetà     | 1,000E-06          | 1,000E-06 | 2,599E-06 | 1,000E-06 | 1,000E-06 | 1,000E-06 | 2,599E-06        | 1,000E-06 | 1,000E-06 | 1,000E-06 | 2,599E-06 | 1,000E-06 |
| 1,2-Dicloroetà         | 1,715E-06          | 1,733E-06 | 5,883E-06 | 6,884E-06 | 2,059E-06 | 2,080E-06 | 7,059E-06        | 8,261E-06 | 1,990E-05 | 2,011E-05 | 6,824E-05 | 7,985E-05 |
| Benzè                  | 6,390E-03          | 4,337E-03 | 4,362E-03 | 4,566E-03 | 7,668E-03 | 5,205E-03 | 5,234E-03        | 5,479E-03 | 7,412E-02 | 5,031E-02 | 5,060E-02 | 5,297E-02 |
| Tetraclorur de carboni | 2,901E-04          | 4,290E-04 | 5,083E-04 | 5,223E-04 | 3,481E-04 | 5,149E-04 | 6,099E-04        | 6,268E-04 | 3,365E-03 | 4,977E-03 | 5,896E-03 | 7,313E-03 |
| n-Heptà                | 5,796E-04          | 4,815E-04 | 5,882E-04 | 1,079E-03 | 5,796E-04 | 4,815E-04 | 5,882E-04        | 1,079E-03 | 5,796E-04 | 4,815E-04 | 5,882E-04 | 1,079E-03 |
| Toluenè                | 1,727E-04          | 1,618E-04 | 1,796E-04 | 2,877E-04 | 1,727E-04 | 1,618E-04 | 1,796E-04        | 2,877E-04 | 1,727E-04 | 1,618E-04 | 1,796E-04 | 2,877E-04 |
| Tetracloroetà          | 8,929E-06          | 1,154E-05 | 2,384E-05 | 8,929E-06 | 1,071E-05 | 1,385E-05 | 2,861E-05        | 1,071E-05 | 1,036E-04 | 1,339E-04 | 2,766E-04 | 1,036E-04 |
| Clorbenzè              | 6,638E-03          | 1,963E-03 | 9,930E-04 | 1,050E-03 | 6,638E-03 | 1,963E-03 | 9,930E-04        | 1,050E-03 | 6,638E-03 | 1,963E-03 | 9,930E-04 | 1,050E-03 |
| Etilbenzè              | 3,155E-05          | 3,045E-05 | 2,789E-05 | 2,464E-05 | 3,786E-05 | 3,654E-05 | 3,346E-05        | 2,957E-05 | 3,659E-04 | 3,532E-04 | 3,235E-04 | 2,858E-04 |
| m,p-Xilè               | 4,968E-03          | 4,470E-03 | 3,382E-03 | 3,556E-03 | 4,968E-03 | 4,470E-03 | 3,382E-03        | 3,556E-03 | 4,968E-03 | 4,470E-03 | 3,382E-03 | 3,556E-03 |
| Estirè                 | 1,436E-03          | 6,230E-04 | 3,411E-04 | 3,637E-04 | 1,436E-03 | 6,230E-04 | 3,411E-04        | 3,637E-04 | 1,436E-03 | 6,230E-04 | 3,411E-04 | 3,637E-04 |
| o-Xilè                 | 3,567E-03          | 2,703E-03 | 2,158E-03 | 2,407E-03 | 3,567E-03 | 2,703E-03 | 2,158E-03        | 2,407E-03 | 3,567E-03 | 2,703E-03 | 2,158E-03 | 2,407E-03 |
| Isopropilbenzè         | 4,775E-05          | 3,401E-05 | 2,992E-05 | 3,221E-05 | 4,775E-05 | 3,401E-05 | 2,992E-05        | 3,221E-05 | 4,775E-05 | 3,401E-05 | 2,992E-05 | 3,221E-05 |
| n-Propilbenzè          | 3,632E-04          | 1,101E-04 | 6,776E-05 | 8,497E-05 | 3,632E-04 | 1,101E-04 | 6,776E-05        | 8,497E-05 | 3,632E-04 | 1,101E-04 | 6,776E-05 | 8,497E-05 |
| 1,3,5-Trimetilbenzè    | 1,592E-03          | 3,095E-03 | 1,112E-03 | 1,251E-03 | 1,592E-03 | 3,095E-03 | 1,112E-03        | 1,251E-03 | 1,592E-03 | 3,095E-03 | 1,112E-03 | 1,251E-03 |
| 1,2,4-Trimetilbenzè    | 7,993E-03          | 4,893E-03 | 4,360E-03 | 5,435E-03 | 7,993E-03 | 4,893E-03 | 4,360E-03        | 5,435E-03 | 7,993E-03 | 4,893E-03 | 4,360E-03 | 5,435E-03 |
| 1,2,3-Trimetilbenzè    | 3,452E-03          | 2,182E-03 | 2,385E-03 | 4,649E-03 | 3,452E-03 | 2,182E-03 | 2,385E-03        | 4,649E-03 | 3,452E-03 | 2,182E-03 | 2,385E-03 | 4,649E-03 |
| Naftalè                | 8,091E-03          | 1,362E-03 | 1,280E-03 | 1,043E-03 | 9,709E-03 | 1,634E-03 | 1,536E-03        | 1,251E-03 | 9,385E-02 | 1,580E-02 | 1,485E-02 | 1,209E-02 |
| <b>SUMA</b>            | 0,061              | 0,109     | 0,060     | 0,068     | 0,067     | 0,126     | 0,067            | 0,076     | 0,348     | 1,016     | 0,456     | 0,494     |

Annex II: Taula de valors de CR

Taula 13. CR a les poblacions en estudi en zones baixes.

|                        | ZONES BAIXES       |           |          |          |                  |           |          |          |           |           |          |          |
|------------------------|--------------------|-----------|----------|----------|------------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
|                        | Infants (1-6 anys) |           |          |          | Nens (6-12 anys) |           |          |          | Adults    |           |          |          |
|                        | Constantí          | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí        | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí | El Morell | Campclar | Ulaboral |
| 1,3-Butadiè            | 3,56E-07           | 1,82E-06  | 9,38E-07 | 8,17E-07 | 4,27E-07         | 2,18E-06  | 1,13E-06 | 9,80E-07 | 4,13E-06  | 2,11E-05  | 1,09E-05 | 9,48E-06 |
| Acrilnitril            | 6,02E-08           | 1,02E-07  | 7,75E-08 | 1,37E-07 | 7,22E-08         | 1,22E-07  | 9,30E-08 | 1,64E-07 | 6,98E-07  | 1,18E-06  | 8,99E-07 | 1,59E-06 |
| Diclorometà            | 5,51E-11           | 7,89E-11  | 8,19E-11 | 8,93E-11 | 6,61E-11         | 9,47E-11  | 9,82E-11 | 1,07E-10 | 6,39E-10  | 9,16E-10  | 9,50E-10 | 1,04E-09 |
| Metil-terbutilèter     | 1,13E-09           | 9,31E-10  | 1,87E-09 | 3,89E-09 | 1,35E-09         | 1,12E-09  | 2,24E-09 | 4,67E-09 | 1,31E-08  | 1,08E-08  | 2,17E-08 | 4,52E-08 |
| Cloroform              | 2,59E-08           | 5,87E-08  | 7,87E-08 | 9,30E-08 | 3,10E-08         | 7,04E-08  | 9,44E-08 | 1,12E-07 | 3,00E-07  | 6,81E-07  | 9,13E-07 | 1,08E-06 |
| 1,2-Dicloroetà         | 6,27E-08           | 7,19E-08  | 2,16E-07 | 3,18E-07 | 7,53E-08         | 8,63E-08  | 2,60E-07 | 3,81E-07 | 7,27E-07  | 8,34E-07  | 2,51E-06 | 3,68E-06 |
| Benzè                  | 2,28E-07           | 1,95E-07  | 2,35E-07 | 2,19E-07 | 2,74E-07         | 2,33E-07  | 2,82E-07 | 2,62E-07 | 2,65E-06  | 2,26E-06  | 2,72E-06 | 2,54E-06 |
| Tetraclorur de carboni | 5,96E-08           | 1,25E-07  | 1,74E-07 | 1,94E-07 | 7,16E-08         | 1,50E-07  | 2,08E-07 | 2,33E-07 | 6,92E-07  | 1,45E-06  | 2,01E-06 | 2,25E-06 |
| Tetracloroetà          | 9,29E-11           | 1,00E-10  | 1,31E-10 | 9,29E-11 | 1,11E-10         | 1,20E-10  | 1,57E-10 | 1,11E-10 | 1,08E-09  | 1,16E-09  | 1,51E-09 | 1,08E-09 |
| Etilbenzè              | 3,37E-08           | 8,23E-08  | 3,68E-08 | 4,28E-08 | 4,04E-08         | 9,87E-08  | 4,41E-08 | 5,13E-08 | 3,91E-07  | 9,54E-07  | 4,26E-07 | 4,96E-07 |
| Naftalè                | 2,72E-07           | 6,15E-08  | 1,11E-07 | 6,17E-08 | 3,27E-07         | 7,38E-08  | 1,33E-07 | 7,40E-08 | 3,16E-06  | 7,14E-07  | 1,29E-06 | 7,16E-07 |
| SUMA                   | 1,10E-06           | 2,52E-06  | 1,87E-06 | 1,89E-06 | 1,32E-06         | 3,02E-06  | 2,24E-06 | 2,26E-06 | 1,28E-05  | 2,92E-05  | 2,17E-05 | 2,19E-05 |

Taula 14. CR a les poblacions en estudi en zones altes.

|                        | ZONES ALTES        |           |          |          |           |           |                  |          |           |           |          |          |
|------------------------|--------------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|------------------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
|                        | Infants (1-6 anys) |           |          |          |           |           | Nens (6-12 anys) |          |           |           |          |          |
|                        | Constantí          | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí | El Morell | Campclar         | Ulaboral | Constantí | El Morell | Campclar | Ulaboral |
| 1,3-Butadiè            | 7,26E-07           | 4,76E-06  | 1,86E-06 | 2,03E-06 | 8,71E-07  | 5,71E-06  | 2,23E-06         | 2,43E-06 | 8,42E-06  | 5,52E-05  | 2,16E-05 | 2,35E-05 |
| Acrlonitril            | 4,96E-07           | 4,15E-07  | 3,06E-07 | 1,92E-07 | 5,95E-07  | 4,98E-07  | 3,67E-07         | 2,30E-07 | 5,76E-06  | 4,81E-06  | 3,55E-06 | 2,23E-06 |
| Diclorometà            | 1,95E-10           | 1,81E-10  | 2,63E-10 | 1,11E-10 | 2,34E-10  | 2,17E-10  | 3,15E-10         | 1,33E-10 | 2,27E-09  | 2,10E-09  | 3,05E-09 | 1,28E-09 |
| Metil-terbutilèter     | 2,53E-09           | 1,30E-09  | 8,91E-09 | 9,42E-09 | 3,03E-09  | 1,56E-09  | 1,07E-08         | 1,13E-08 | 2,93E-08  | 1,51E-08  | 1,03E-07 | 1,09E-07 |
| Cloroform              | 9,17E-08           | 2,22E-07  | 2,44E-07 | 1,18E-07 | 1,10E-07  | 2,67E-07  | 2,93E-07         | 1,42E-07 | 1,06E-06  | 2,58E-06  | 2,83E-06 | 1,37E-06 |
| 1,2-Dicloroetà         | 1,08E-07           | 1,10E-07  | 3,72E-07 | 4,35E-07 | 1,30E-07  | 1,31E-07  | 4,46E-07         | 5,22E-07 | 1,26E-06  | 1,27E-06  | 4,31E-06 | 5,05E-06 |
| Benzè                  | 3,68E-07           | 2,50E-07  | 2,51E-07 | 2,63E-07 | 4,42E-07  | 3,00E-07  | 3,01E-07         | 3,16E-07 | 4,27E-06  | 2,90E-06  | 2,91E-06 | 3,05E-06 |
| Tetraclorur de carboni | 1,74E-07           | 2,57E-07  | 3,05E-07 | 3,13E-07 | 2,09E-07  | 3,09E-07  | 3,66E-07         | 3,76E-07 | 2,02E-06  | 2,99E-06  | 3,54E-06 | 3,64E-06 |
| Tetracloroetè          | 9,29E-11           | 1,20E-10  | 2,48E-10 | 9,29E-11 | 1,11E-10  | 1,44E-10  | 2,98E-10         | 1,11E-10 | 1,08E-09  | 1,39E-09  | 2,88E-09 | 1,08E-09 |
| Etilbenzè              | 1,03E-07           | 9,90E-08  | 9,06E-08 | 8,01E-08 | 1,23E-07  | 1,19E-07  | 1,09E-07         | 9,61E-08 | 1,19E-06  | 1,15E-06  | 1,05E-06 | 9,29E-07 |
| Naftalè                | 1,02E-06           | 1,71E-07  | 1,61E-07 | 1,31E-07 | 1,22E-06  | 2,06E-07  | 1,93E-07         | 1,57E-07 | 1,18E-05  | 1,99E-06  | 1,87E-06 | 1,52E-06 |
| SUMA                   | 3,09E-06           | 6,28E-06  | 3,60E-06 | 3,57E-06 | 3,71E-06  | 7,54E-06  | 4,32E-06         | 4,28E-06 | 3,58E-05  | 7,29E-05  | 4,17E-05 | 4,14E-05 |

Annex III: Contribució dels COVs al NCR (%)

Taula 15. Percentatge de contribució al risc no carcinogen dels COVs a les poblacions en estudi en zones baixes.

| %NCR                   | ZONES BAIXES       |           |          |          |           |           |                  |           |          |          |           |           |
|------------------------|--------------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|------------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
|                        | Infants (1-6 anys) |           |          |          |           |           | Nens (6-12 anys) |           |          |          |           |           |
|                        | Constantí          | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí | El Morell | Constantí        | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí | El Morell |
| 1,3-Butadiè            | 22,6               | 63,1      | 46,1     | 40,8     | 24,9      | 66,2      | 49,3             | 44,1      | 85,1     | 70,8     | 69,4      | 69,4      |
| n-Pentà                | 3,1                | 0,9       | 4,6      | 7,0      | 2,8       | 0,8       | 4,1              | 6,3       | 0,1      | 0,6      | 1,0       | 1,0       |
| Acronitril             | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0              | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       |
| Diclorometà            | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0              | 0,0       | 0,0      | 0,1      | 0,1       | 0,1       |
| Metil-terbutilèter     | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0              | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       |
| n-Hexà                 | 2,9                | 1,5       | 3,9      | 5,1      | 2,6       | 1,3       | 3,5              | 4,6       | 0,2      | 0,5      | 0,7       | 0,7       |
| Cloroform              | 0,0                | 0,1       | 0,1      | 0,1      | 0,0       | 0,1       | 0,1              | 0,1       | 0,1      | 0,2      | 0,2       | 0,2       |
| 1,1,1,-Tricloroetà     | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0              | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       |
| 1,2-Dicloroetà         | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0              | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       |
| Benzè                  | 15,1               | 7,0       | 12,0     | 11,4     | 16,6      | 7,4       | 12,8             | 12,3      | 29,5     | 18,5     | 19,3      | 19,3      |
| Tetraclorur de carboni | 0,4                | 0,4       | 0,9      | 1,0      | 0,4       | 0,5       | 0,9              | 1,0       | 0,7      | 1,3      | 1,6       | 1,6       |
| n-Heptà                | 1,2                | 0,6       | 1,5      | 2,2      | 1,1       | 0,6       | 1,3              | 2,0       | 0,2      | 0,2      | 0,3       | 0,3       |
| Toluen                 | 0,3                | 0,2       | 0,3      | 0,5      | 0,3       | 0,2       | 0,3              | 0,4       | 0,0      | 0,0      | 0,1       | 0,1       |
| Tetracloroetè          | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0              | 0,0       | 0,1      | 0,1      | 0,0       | 0,0       |
| Clorbenzè              | 0,7                | 1,8       | 0,8      | 1,7      | 0,7       | 1,6       | 0,7              | 1,6       | 0,1      | 0,1      | 0,3       | 0,3       |
| Etilbenzè              | 0,0                | 0,1       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,1       | 0,0              | 0,0       | 0,1      | 0,1      | 0,1       | 0,1       |
| m,p-Xilè               | 9,1                | 5,9       | 6,8      | 7,4      | 8,3       | 5,2       | 6,1              | 6,6       | 1,5      | 0,9      | 1,1       | 1,1       |
| Estirè                 | 1,2                | 0,9       | 0,6      | 0,7      | 1,1       | 0,8       | 0,5              | 0,6       | 0,2      | 0,1      | 0,1       | 0,1       |
| o-Xilè                 | 6,6                | 3,6       | 4,3      | 5,0      | 6,1       | 3,1       | 3,8              | 4,5       | 1,1      | 0,4      | 0,7       | 0,7       |
| Isopropilbenzè         | 0,1                | 0,1       | 0,1      | 0,1      | 0,1       | 0,0       | 0,1              | 0,1       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       |
| n-Propilbenzè          | 0,4                | 0,1       | 0,1      | 0,2      | 0,4       | 0,1       | 0,1              | 0,1       | 0,1      | 0,0      | 0,0       | 0,0       |
| 1,3,5-Trimetilbenzè    | 3,4                | 2,6       | 1,9      | 1,9      | 3,1       | 2,3       | 1,7              | 1,8       | 0,6      | 0,3      | 0,3       | 0,3       |
| 1,2,4-Trimetilbenzè    | 17,2               | 7,2       | 8,9      | 9,2      | 15,8      | 6,3       | 7,9              | 8,3       | 2,9      | 1,2      | 1,3       | 1,3       |
| 1,2,3-Trimetilbenzè    | 7,2                | 2,8       | 4,4      | 4,2      | 6,6       | 2,5       | 3,9              | 3,8       | 1,2      | 0,6      | 0,6       | 0,6       |
| Naftalè                | 8,3                | 1,0       | 2,6      | 1,5      | 9,1       | 1,1       | 2,8              | 1,6       | 16,1     | 4,0      | 2,5       | 2,5       |

Taula 16. Percentatge de contribució al risc no carcinogen dels COVs a les poblacions en estudi en zones altes.

| %NCR                   | ZONES ALTES        |           |          |          |           |           |          |          |           |           |          |          |
|------------------------|--------------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
|                        | Infants (1-6 anys) |           |          |          |           |           | Adults   |          |           |           |          |          |
|                        | Constantí          | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí | El Morell | Campclar | Ulaboral |
| 1,3-Butadiè            | 19,7               | 72,5      | 51,8     | 49,8     | 21,8      | 75,2      | 55,2     | 53,5     | 40,4      | 90,5      | 78,8     | 79,4     |
| n-Pentà                | 3,2                | 0,8       | 5,3      | 4,7      | 2,9       | 0,7       | 4,7      | 4,2      | 0,6       | 0,1       | 0,7      | 0,6      |
| Acilonitril            | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| Diclorometà            | 0,1                | 0,0       | 0,1      | 0,0      | 0,1       | 0,0       | 0,1      | 0,0      | 0,1       | 0,0       | 0,1      | 0,0      |
| Metil-terbutilèter     | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| n-Hexà                 | 2,6                | 2,1       | 6,2      | 6,5      | 2,4       | 1,8       | 5,5      | 5,8      | 0,5       | 0,2       | 0,8      | 0,9      |
| Cloroform              | 0,1                | 0,1       | 0,2      | 0,1      | 0,1       | 0,1       | 0,2      | 0,1      | 0,1       | 0,1       | 0,3      | 0,1      |
| 1,1,1,-Tricloroetà     | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| 1,2-Dicloroetà         | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| Benzè                  | 10,4               | 4,0       | 7,3      | 6,7      | 11,5      | 4,1       | 7,8      | 7,2      | 21,3      | 5,0       | 11,1     | 10,7     |
| Tetraclorur de carboni | 0,5                | 0,4       | 0,8      | 0,8      | 0,5       | 0,4       | 0,9      | 0,8      | 1,0       | 0,5       | 1,3      | 1,5      |
| n-Heptà                | 0,9                | 0,4       | 1,0      | 1,6      | 0,9       | 0,4       | 0,9      | 1,4      | 0,2       | 0,0       | 0,1      | 0,2      |
| Toluen                 | 0,3                | 0,1       | 0,3      | 0,4      | 0,3       | 0,1       | 0,3      | 0,4      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,1      |
| Tetracloroetà          | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,1      | 0,0      |
| Clorbenzè              | 10,8               | 1,8       | 1,7      | 1,5      | 9,9       | 1,6       | 1,5      | 1,4      | 1,9       | 0,2       | 0,2      | 0,2      |
| Etilbenzè              | 0,1                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,1       | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,1       | 0,0       | 0,1      | 0,1      |
| m,p-Xilè               | 8,1                | 4,1       | 5,6      | 5,2      | 7,4       | 3,5       | 5,0      | 4,7      | 1,4       | 0,4       | 0,7      | 0,7      |
| Estirè                 | 2,3                | 0,6       | 0,6      | 0,5      | 2,2       | 0,5       | 0,5      | 0,5      | 0,4       | 0,1       | 0,1      | 0,1      |
| o-Xilè                 | 5,8                | 2,5       | 3,6      | 3,5      | 5,3       | 2,1       | 3,2      | 3,2      | 1,0       | 0,3       | 0,5      | 0,5      |
| Isopropilbenzè         | 0,1                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,1       | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| n-Propilbenzè          | 0,6                | 0,1       | 0,1      | 0,1      | 0,5       | 0,1       | 0,1      | 0,1      | 0,1       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| 1,3,5-Trimetilbenzè    | 2,6                | 2,8       | 1,9      | 1,8      | 2,4       | 2,4       | 1,6      | 1,6      | 0,5       | 0,3       | 0,2      | 0,3      |
| 1,2,4-Trimetilbenzè    | 13,0               | 4,5       | 7,3      | 8,0      | 12,0      | 3,9       | 6,5      | 7,2      | 2,3       | 0,5       | 1,0      | 1,1      |
| 1,2,3-Trimetilbenzè    | 5,6                | 2,0       | 4,0      | 6,9      | 5,2       | 1,7       | 3,5      | 6,1      | 1,0       | 0,2       | 0,5      | 0,9      |
| Naftalè                | 13,2               | 1,2       | 2,1      | 1,5      | 14,5      | 1,3       | 2,3      | 1,6      | 27,0      | 1,6       | 3,3      | 2,5      |

## Annex IV: Contribució dels COVs al CR (%)

**Taula 17. Percentatge de contribució al risc carcinogen dels COVs a les poblacions en estudi en zones baixes.**

| % CR                   | ZONES BAIXES       |           |          |          |                  |           |          |          |           |           |          |          |
|------------------------|--------------------|-----------|----------|----------|------------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
|                        | Infants (1-6 anys) |           |          |          | Nens (6-12 anys) |           |          |          | Adults    |           |          |          |
|                        | Constantí          | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí        | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí | El Morell | Campclar | Ulaboral |
| 1,3- Butadiè           | 32,4               | 72,3      | 50,2     | 43,3     | 32,4             | 72,3      | 50,2     | 43,3     | 32,4      | 72,3      | 50,2     | 43,3     |
| Acronitril             | 5,5                | 4,0       | 4,1      | 7,3      | 5,5              | 4,0       | 4,1      | 7,3      | 5,5       | 4,0       | 4,1      | 7,3      |
| Diclorometà            | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0              | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| Metil-terbutilèter     | 0,1                | 0,0       | 0,1      | 0,2      | 0,1              | 0,0       | 0,1      | 0,2      | 0,1       | 0,0       | 0,1      | 0,2      |
| Cloroform              | 2,4                | 2,3       | 4,2      | 4,9      | 2,4              | 2,3       | 4,2      | 4,9      | 2,4       | 2,3       | 4,2      | 4,9      |
| 1,2-Dicloroetà         | 5,7                | 2,9       | 11,6     | 16,8     | 5,7              | 2,9       | 11,6     | 16,8     | 5,7       | 2,9       | 11,6     | 16,8     |
| Benzè                  | 20,8               | 7,7       | 12,6     | 11,6     | 20,8             | 7,7       | 12,6     | 11,6     | 20,8      | 7,7       | 12,6     | 11,6     |
| Tetraclorur de carboni | 5,4                | 5,0       | 9,3      | 10,3     | 5,4              | 5,0       | 9,3      | 10,3     | 5,4       | 5,0       | 9,3      | 10,3     |
| Tetracloroetè          | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0              | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| Etilbenzè              | 3,1                | 3,3       | 2,0      | 2,3      | 3,1              | 3,3       | 2,0      | 2,3      | 3,1       | 3,3       | 2,0      | 2,3      |
| Naftalè                | 24,8               | 2,4       | 5,9      | 3,3      | 24,8             | 2,4       | 5,9      | 3,3      | 24,8      | 2,4       | 5,9      | 3,3      |

**Taula 18. Percentatge de contribució al risc carcinogen dels COVs a les poblacions en estudi en zones altes.**

| % CR                   | ZONES ALTES        |           |          |          |                  |           |          |          |           |           |          |          |
|------------------------|--------------------|-----------|----------|----------|------------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
|                        | Infants (1-6 anys) |           |          |          | Nens (6-12 anys) |           |          |          | Adults    |           |          |          |
|                        | Constantí          | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí        | El Morell | Campclar | Ulaboral | Constantí | El Morell | Campclar | Ulaboral |
| 1,3-Butadiè            | 23,5               | 75,7      | 51,7     | 56,8     | 23,5             | 75,7      | 51,7     | 56,8     | 23,5      | 75,7      | 51,7     | 56,8     |
| Acrlonitril            | 16,1               | 6,6       | 8,5      | 5,4      | 16,1             | 6,6       | 8,5      | 5,4      | 16,1      | 6,6       | 8,5      | 5,4      |
| Diclorometà            | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0              | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| Metil-terbutilèter     | 0,1                | 0,0       | 0,2      | 0,3      | 0,1              | 0,0       | 0,2      | 0,3      | 0,1       | 0,0       | 0,2      | 0,3      |
| Cloroform              | 3,0                | 3,5       | 6,8      | 3,3      | 3,0              | 3,5       | 6,8      | 3,3      | 3,0       | 3,5       | 6,8      | 3,3      |
| 1,2-Dicloroetà         | 3,5                | 1,7       | 10,3     | 12,2     | 3,5              | 1,7       | 10,3     | 12,2     | 3,5       | 1,7       | 10,3     | 12,2     |
| Benzè                  | 11,9               | 4,0       | 7,0      | 7,4      | 11,9             | 4,0       | 7,0      | 7,4      | 11,9      | 4,0       | 7,0      | 7,4      |
| Tetraclorur de carboni | 5,6                | 4,1       | 8,5      | 8,8      | 5,6              | 4,1       | 8,5      | 8,8      | 5,6       | 4,1       | 8,5      | 8,8      |
| Tetracloroetà          | 0,0                | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0              | 0,0       | 0,0      | 0,0      | 0,0       | 0,0       | 0,0      | 0,0      |
| Etilbenzè              | 3,3                | 1,6       | 2,5      | 2,2      | 3,3              | 1,6       | 2,5      | 2,2      | 3,3       | 1,6       | 2,5      | 2,2      |
| Naftalè                | 33,0               | 2,7       | 4,5      | 3,7      | 33,0             | 2,7       | 4,5      | 3,7      | 33,0      | 2,7       | 4,5      | 3,7      |